

TECNOLÓGICO DE ESTUDIOS SUPERIORES DE TIANGUISTENCO

DIVISIÓN DE INGENIERÍA AMBIENTAL

OPCIÓN V: TESIS

Evaluación del porcentaje de remoción de un colorante mediante un biocarbon

**Que para obtener el Título de
INGENIERO AMBIENTAL**

PRESENTA

Andy Mario Carbajal Hernandez

DIRECTORA:
M. EN C. MARÍA ELENA ALVARADO DÍAZ

DICIEMBRE 2022

Indice

Resumen	8
Introducción.....	9
Planteamiento del problema.....	12
Producción de colorantes en México	12
Impactos negativos de los residuos orgánicos	13
Justificación.....	18
Hipótesis.....	20
Objetivos	20
General	20
Específicos.....	20
Capítulo I. Generalidades.....	21
I.1 Antecedentes.....	22
I.2 Materia prima.....	24
I.3. Empleo de cáscaras de naranja para su uso como biosorbente.	27
I.4. Pectina y lignina principales absorción de colorantes.....	29

I.5. Carbones activados generalidades.....	30
I.6. Tipos de carbones activados	30
I.7. Pirolisis y biocarbónes	31
I.7. Colorantes	34
I.8 Colorantes azoicos	40
I.9. Agua residual.....	43
I.8. Tratamiento de aguas residuales.....	44
I.9. Adsorción.....	47
I.10. Mecanismos de adsorción	49
I.11. Factores que afectan el proceso de adsorción	50
I.12. Estudio de la adsorción.....	53
I.13. Equilibrio de Adsorción	54
I.14.Cinéticas de sorción.....	57
Capítulo II. Desarrollo experimental	60
II.1 Metodología experimental.....	61
II.1.1 Preparación y acondicionamiento del biocarbón de cascara de naranja ..	63

II.1.2 Preparación y acondicionamiento de la cascara de naranja	64
II.1.3 Pre pruebas para la remoción de colorantes	64
II.1.4 Parámetros de las cinéticas de sorción de los materiales.....	66
Capítulo III. Resultados y discusiones.....	73
III.1 Resultados e interpretación	74
III.1.1.2. Interpretación de resultados de biocarbón a partir de residuos de cascaras de naranja	74
III.1.1.3. Determinación por medio de porcentaje de concentración para biocarbón a partir de residuos de cascaras de naranja.....	78
III.1.1.4. Capacidad de absorción al tiempo de contacto del biocarbón a partir de cascaras de naranja.	80
III.1.1.5. Determinación por medio del modelo matemático (Ho)	82
III. 1.2. Resultados de la cinética de remoción de los residuos de cascaras de naranja con un pretratamiento mediante pirolisis.	85
III.1.2.1. Determinación por medio de porcentaje de concentración para biocarbón a partir de residuos de cascaras de naranja.....	88
III.1.2.2. Capacidad de absorción al tiempo de contacto del biocarbón pirolizado a partir de cascaras de naranja.	90

III.1.2.4. Modelación de la adsorción a partir de H_0 para residuos de biocarbón pirolisado a partir de residuos de cascara de naranja.....	92
III.4 Comparación de capacidades de adsorción para diferentes tipos de biosorbentes de bajo costo estudiados.....	94
Capítulo IV Conclusiones.....	98
IV.1 Conclusiones generales.....	99
IV.2 Recomendaciones.....	101
Referencias Bibliográficas.....	102
Anexos.....	104
Anexo A. Datos de curva de calibración.....	104
ANEXO B Modelos de absorción para biocarbón de cáscaras de naranja.....	106
Anexo C Modelos de absorción para Cáscaras de Naranja.....	115

Resumen

El uso de colorantes en procesos industriales son los principales generadores de aguas residuales que tiñen el agua y se han convertido en un problema que aqueja a nivel mundial ya que es muy perjudicial para el ecosistema generando enfermedades a la población y problemas ambientales. En dichos procesos los colorantes son los principales generadores de aguas residuales coloreadas que tiñen el agua y se han convertido en un problema que aqueja a nivel mundial. Los colorantes frecuentemente utilizados en las industrias textiles son el azul índigo, tartrazina, azul de metileno, negro directo 30, verde directo 7 y eritrosina que le dan un color intenso a sus productos. El 2% de los colorantes son descargados a los efluentes de agua ya que no se adhiere a la fibra textil y derivado de proceso de teñido se descarga a los efluentes un porcentaje total del 10% de colorantes residual. Un indicador de este problema es el consumo de colorantes por año mundialmente, de 700,000 toneladas. Los colorantes por la complejidad estructural representan un reto importante en las plantas de tratamiento de aguas convencionales ya que tienen un bajo porcentaje de remoción de estos, razón por la cual son vertidos sin ser tratados y en las normas mexicanas no hay regulación para ellos. Actualmente se han desarrollado bioprocesos, como la biosorción, como una alternativa económica para este tipo de aguas residuales, en este trabajo se plantea la remoción del colorante azul de metileno probando dos materiales con diferentes características de preparación; la cáscara de naranja con un tratamiento de pirolisis y la segunda cáscara de naranja deshidratada poder evaluar y comparar que tipo de residuo orgánico remueve con mayor eficiencia el colorante.

Introducción

En la actualidad, el sector industrial tiene un gran auge para la economía general, desarrollando una cadena altamente productiva que satisface las necesidades de una sociedad consumista. La producción incluye diversas etapas desde la recepción de las materias primas hasta convertirse en el producto final, como son los textiles, cosméticos, papeleros, alimenticios y farmacéuticos, entre otros. Muchas de las materias primas, productos y subproductos utilizan grandes cantidades de colorantes orgánicos sintéticos en su producción, dichos procesos generan aguas residuales, las cuales son vertidas a los cuerpos de agua superficiales, sin tratamiento alguno, esto provoca la contaminación del agua, que modifica las características físicas, químicas y biológicas.

Se estima que más de 100,000 colorantes están disponibles en el mercado y más de 700,000 toneladas métricas se producen anualmente de los cuales el 10 a 15% se desechan en los efluentes provenientes de la operaciones industriales y alrededor del 60% de los colorantes en uso industrial son colorantes reactivos que se caracterizan por la unión en un medio acuoso o la materia en la que se desee impregnar, lo que garantiza una mayor duración de los colorantes (Banat, et al., 1996, Robinson, et al., 2001). La mayoría de los colorantes son de estructura azo, antraquinona y falocinina, lo cual hace que sean de difícil remoción.

Los colorantes azo generalmente se consideran compuestos xenobióticos muy recalcitrantes y por ello, son unos de los que más se presentan en los cuerpos de agua superficiales, no son biodegradables debido a su alta estabilidad a la luz y son resistentes al ataque microbiano, originando una severa contaminación de ríos y agua subterránea. Los colorantes azo son resistentes a la biodegradación aerobia en plantas de tratamiento convencionales y bajo condiciones anaerobias se ha observado que generan o se reducen a compuestos incoloros. Los colorantes azoicos se han cuestionado reiteradamente, debido a que muchos colorantes de

esta familia han demostrado ser cancerígenos en experimentos con animales (Crini, 2006).

Los tratamientos de aguas residuales de la actualidad son muy complejos y de alto costo ya que por lo general las moléculas de los colorantes son muy variadas, complejas, resistentes a la biodegradación y a los agentes químicos que se llegan a utilizar. Los métodos convencionales y no convencionales que se usan en la remoción de colorantes son tratamientos aerobio y anaerobio/mixto, electrocoagulación, degradación fotoquímica, sorción y biosorción, entre otras, los cuales han mostrado elevados porcentajes de efectividad, sin embargo, estas técnicas de remoción tienen asociadas desventajas como elevados gastos de operación, formación de derivados tóxicos y / o cancerígenos debido al fraccionamiento de la molécula de los colorantes y la generación de lodos residuales de alta toxicidad.

La biosorción surge como un proceso alternativo económico, donde se captan compuestos por medio de una biomasa (viva o muerta), a través de mecanismos fisicoquímicos como la adsorción o el intercambio iónico, involucrando una fase sólida (adsorbente) y una fase líquida (disolvente) que contiene las especies que van a ser adsorbidas (adsorbato), en este caso es el colorante. Existen diferentes variables que ejercen influencia en la capacidad de adsorción durante el proceso, entre las que se deben mencionar: la relación adsorbente/disolución, el tamaño de partícula y el pH, las cuales se tienen que evaluar para obtener la capacidad máxima de remoción de un biosorbente.

Existe una amplia gama de materiales de bajo costo y con potencial de ser utilizados en la biosorción, algunos de ellos son: la madera, arcilla, cenizas, lodos activados, cáscaras de naranja y de plátano, estos reportaron resultados positivos en el uso de cáscaras de plátano y de naranja para la remoción de colorantes de aguas residuales alcanzando hasta un 80% de remoción de colorante. (Malik, et al., 2003).

En el Estado de México se produce la naranja (*Citrus sinensis*), anualmente un total de 168 412 toneladas, ocupando el segundo lugar en producción agrícola. El consumo y el uso industrial generan una gran cantidad de residuos orgánicos (INEGI 2005). Estos residuos tienen potencial para ser transformados y evaluados para ser biosorbentes debido a que contienen celulosa, hemi-celulosa, sustancias de pectina, pigmentos de clorofila, entre otros, que remueven a los colorantes. Es por ello, que este trabajo se evaluó la remoción del colorante Azul de Metileno con residuos de naranja deshidratada y residuos de cáscaras de naranja pirolizado a 450°C en condiciones reducidas de oxígeno, y con ello generar un modelo experimental cinético de dichos materiales y además de así poder cuantificar el % de remoción de azul de metileno adsorbe.

Planteamiento del problema

Producción de colorantes en México

En México, la producción total de colorantes durante el 2015 fue 204,210 toneladas. Las principales empresas con mayor producción de pigmentos y colorantes en el país son Bayer de México, Clariant y Ciba Especialidades (INIQ, 2016). Los colorantes son utilizados en las industrias debido a que le dan características específicas a cada uno de los productos como diferentes tonalidades, brillantes que pueden proporcionar, así como la gama de brillante que ofrecen, pueden ser utilizados en diferentes métodos de aplicación y permitan una rápida humectación de la prenda y/o alimentos (Ren, et.al.,2016).

Los colorantes son compuestos químicos xenobióticos, los cuales no se encuentran en forma natural en la biosfera, sino que han sido sintetizados por el hombre. Por la complejidad estructural que presentan, las plantas de tratamiento convencionales tienen un bajo porcentaje de remoción de estos, razón por la cual son vertidos sin ser tratados (Churchey, 1994).

De esta forma los dichos efluentes provocan diferentes impactos sobre el medio ambiente, encontrando así variaciones en las aguas en cuanto a sólidos suspendidos, carga iónica, toxicidad, concentración de oxígeno disuelto y color.

Adicionalmente, estudios anteriores han reportado que estos colorantes pueden contener sustancias como ácido benzoico y ácido acetilsalicílico, las cuales pueden inducir alergias y reacciones asintomáticas en personas sensibles. De igual forma encontramos que algunos de estos productos pueden ser carcinogénicos.

El color pocas veces es considerado un contaminante, pese a que puede estar asociado a presencia de compuestos tóxicos y grupos cromóforos o polímeros de

alto peso molecular como la lignina. Estos efluentes coloreados, poseen una alta capacidad de bioacumulación, y una baja velocidad de despolimerización, permitiendo que a largo plazo se acumule en lugares como lagos y bahías, provocando una disminución del poder absorbente del agua y por ende una disminución en la actividad fotosintética de los organismos presentes en dichos ecosistemas, disminuyendo el oxígeno disuelto en el agua.

Pese a que las concentraciones de color no son tan altas, las concentraciones involucradas pueden producir acumulación en los tejidos de los organismos acuáticos, que a largo plazo llegan a ser tóxicos. Las descargas también pueden aumentar la población de peces y algas debido a su alto contenido de nitrógeno, y contribuir al agotamiento del oxígeno disuelto en el agua.

Impactos negativos de los residuos orgánicos

La producción y el consumo de bienes y servicios generan inevitablemente algún tipo de residuos. Éstos pueden ser sólidos (ya sea de naturaleza orgánica o inorgánica), líquidos (que incluyen a los que se vierten disueltos como parte de las aguas residuales) y los que escapan en forma de gases. Todos ellos, en función de su composición, tasa de generación y manejo pueden tener efectos muy diversos en la población y el ambiente. En algunos casos, sus efectos pueden ser graves, sobre todo cuando involucran compuestos tóxicos que se manejan de manera inadecuada o se vierten de manera accidental.

La importancia del tema de la generación y manejo de los residuos no involucra sólo los efectos ambientales y de salud pública derivados de su generación y manejo. También está implícito, desde otro ángulo, el uso de los recursos naturales. La gestión integral de los residuos, además de procurar reducir su generación y conseguir su adecuada disposición final, también puede dar como resultado colateral la reducción, tanto de la extracción de recursos (evitando su agotamiento),

como de energía y agua que se utilizan para producirlos, así como la disminución de la emisión de gases de efecto invernadero. Todo ello, se acompaña de importantes beneficios económicos, sociales y ambientales (SEMARNAT, 2001).

En algunas industrias y en comercio de alimentos el uso de cítricos se ha incrementado esto genera una gran cantidad de residuos orgánicos y se les da como alternativa de gestión, ser el alimento del ganado o bien como abono orgánico, estos tratamientos son tardados ya que provoca problemas de descomposición debido al alto contenido en humedad que presentan estos residuos. Es por ello, que se debe realizarles otros tipos de tratamientos para reaprovechar sus propiedades de los residuos de los cítricos y darles una revalorización por cualquier medio físico o químico.

Los residuos sólidos orgánicos generan líquidos durante su proceso de descomposición, los cuales se conocen con el nombre de lixiviados. Su composición puede ser muy diversa, y está directamente relacionada con la naturaleza de los residuos de los que provienen; de esta manera, los desechos orgánicos producirán lixiviados de características muy diferentes a aquellos que se generan por la fuga de los materiales con que se elaboran las pilas, por ejemplo. Ya sea que se trate de lixiviados de origen orgánico o no, su composición y cantidad suele representar un riesgo de contaminación para el suelo y los cuerpos de agua adyacentes, tanto superficiales como subterráneos, y pueden provocar problemas de toxicidad, eutrofización y acidificación, por lo que evitar su flujo superficial e infiltración es de suma importancia.

Los residuos sólidos orgánicos acumulados actúan como fuente de alimentación y de refugio para diversos grupos de organismos, los cuales pueden llegar a ser nocivos para el ser humano al irrumpir en las zonas habitacionales y ser fuente directa de infecciones o al ser vectores de los organismos que las provocan. Los insectos, tales como moscas, cucarachas, pulgas y mosquitos pueden ser vectores

de enfermedades como diarrea, tifoidea, paludismo, giardiasis y dengue. Las ratas pueden diseminar peste, tifus y leptospirosis y las aves toxoplasmosis, por lo que el tratamiento de los residuos debe considerar la reducción de este tipo de organismos.

Debido a las consecuencias medio ambientales que se han presentado por el vertimiento de residuos tóxicos en cuerpos de agua, la legislación ambiental ha tenido una mayor importancia a nivel latinoamericano, en especial, a partir de la Convención de Estocolmo de 1972, donde se promulgaron principios entre los cuales se postula que debe ponerse fin a la descarga de sustancias tóxicas o de otras materias, así como a la liberación de calor, en cantidades o concentraciones tales que el medio no pueda neutralizarlas, para que no se causen daños graves irreparables a los ecosistemas (Declaración de Estocolmo 1972). De acuerdo a esto, los Estados Unidos Mexicanos han determinado que: el agua es un bien de dominio público federal, vital, vulnerable y finito, con valor social, económico y ambiental, cuya preservación en cantidad y calidad y sustentabilidad es tarea fundamental del Estado y la Sociedad, así como prioridad y asunto de seguridad nacional (Art.14 Título tercero, de la Ley de aguas nacionales Mexicanas, 1992).

Por lo cual, han establecido su protección, mejoramiento y buen uso en la ley de aguas nacionales. En donde en el título séptimo de Prevención y Control de la Contaminación de las Aguas y Responsabilidad por Daño Ambiental, se establece el vertimiento adecuado y las penalizaciones pertinentes de sustancias tóxicas a cuerpos de agua, como se muestra en la tabla1.

Tabla 1. Normas en México encargadas de legislar y dar cumplimiento a dichos apartados.

NORMA OFICIAL MEXICANA	TITULO	AÑO
NOM-001-SEMARNAT	Establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales	1996
NOM-002-SEMARNAT	Establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal.	1996
NOM-003-SEMARNAT	Establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a cuerpos receptores de las industrias de pigmentos y colorantes	1994

Fuente:(Creación propia).

En México cada año se vierten a los cuerpos de agua millones de metros cúbicos de aguas residuales, descargas municipales, industriales y agrícolas tratadas de forma inadecuada o sin tratamiento alguno. La contaminación del agua tiene un severo impacto en los ecosistemas y en la salud. Es preciso reducir los volúmenes y mejorar los procesos de tratamiento, no sólo para procurar el bienestar social y la protección ambiental, sino también por razones económicas y de seguridad nacional por ello la legislación en México se basa en esta principales normas para dar un control estricto y un seguimiento correctivo para preservar y cuidar la salud de la población en general, por ende la principal problemática a este tipo de normas oficiales es la implantación ya que muchos de los problemas reales de descargas de aguas residuales se concentran el tratamiento terciario ya que dejan muchos

apartados como concentraciones de color (ppm) y olor por mencionar algunos, los cuales no se tiene normado y se vierte el agua residual con dichas características a un cuerpo de agua receptor.

Justificación

Actualmente existe un creciente interés por desarrollar sistemas tratamiento de aguas residuales que garanticen la remoción de colorantes naturales y/o sintéticos, estos sistemas deberán ser eficientes y de bajo costo de implementación a fin de reducir el impacto ambiental. Existen una gran variedad de colorantes que por sus características químicas resultan tóxicos y peligrosos para el ambiente, los cuales han originado la contaminación del agua. Los colorantes alteran el equilibrio del ecosistema acuático aportando propiedades como color, olor y turbidez además de acidez o alcalinidad dependiendo del tipo de colorante que se utiliza.

Las industrias textiles, papeleras, alimenticias, de plásticos son las principales empresas que utilizan colorantes para teñir sus productos y consumen volúmenes aproximados 30,000 litros de agua en solo teñir la fibra en un solo día, en caso de las industrias textiles, resultado de estos procesos productivos se estima una generación de aguas residuales contaminadas con colorantes de $120 \frac{m^3}{Ton}$ de fibra en un solo día arrojando con ella de 1100-1300 concentraciones de color diluidas en el agua contemplándolo como unidades platino cobalto (NMX-AA-045-SCFI-2001). Visto desde una perspectiva pública, las personas asocian al color en el agua a la contaminación de esta, tan solo la presencia de menos de 1 ppm de algunos colorantes en el agua es altamente visible e indeseable por ello, es necesario eliminar los colorantes de los efluentes antes de ser descargados o vertidos a los efluentes.

Los colorantes sintéticos son compuestos orgánicos que dan un brillo y color a otras sustancias. Éstos normalmente contienen una estructura molecular básica de compuestos aromáticos, como el benceno, naftaleno, tolueno y xileno, entre otras, los cuales posiblemente provengan de derivados de hidrocarburos.

Las estructuras moleculares de complejos aromáticos de los colorantes los hacen más estables y difíciles de biodegradar. Los colorantes más usados por industrias que se dediquen a teñir productos o generarlos son los colorantes ácidos, básicos, dispersos, azo, diazo, antraquinonas básicas y colorantes-complejo-metal.

Para el tratamiento de aguas residuales existen diferentes métodos los cuales se manejan como convencionales los cuales involucra; pretratamiento, tratamiento primario, tratamiento secundario, tratamiento terciario (en esta fase se le puede retirar el color) uno de los tratamientos es la línea de fangos y lagunaje, lagunas anaerobias, lagunas facultativas y lagunas de maduración o aerobias. Muchos de estos métodos involucran un alto costo de operación y problemas de disposición de materiales y espacios para su construcción, además de que no involucra en su línea de tratamiento la remoción de color no se aplica a gran escala.

En México, el marco legal señala que, en un tren de tratamiento de aguas residuales convencional, el color es un parámetro que no se evalúa, en las normas y reglamentos no incluyen un apartado de la remoción de colorantes, por lo tanto, no es obligatorio removerlo como para con otros parámetros como sólidos suspendidos o materia orgánica y metales pesados, entre otras. Por ello, en México las plantas de tratamiento de aguas residuales no remueven el color, esto provoca daños al medio ambiente y los seres vivos.

Por ello, en este trabajo de investigación se realizaron pruebas para evaluar el proceso de adsorción utilizando cascaras de naranja (*Citrus sinensis*) y biocarbón de cáscara de naranja, utilizando como colorante a tratar azul de metileno que se comercializa habitualmente para el uso en las industrias textiles y alimenticias, en soluciones acuosas y con el principal objetivo de determinar el porcentaje de remoción del colorante.

Hipótesis

La cáscara de naranja deshidratada y el biocarbón de naranja puedan remover más de un 50% de una solución de azul de metileno.

Objetivos

General

Evaluar la eficiencia del biocarbón y la cáscara de naranja para la remoción de un colorante.

Específicos

- 1.- Investigar bibliográficamente el tipo de material a usar, las características de adsorción y de un colorante
- 2.- Preparar y acondicionar la cáscara de naranja.
- 3.- Preparar y acondicionar el biocarbón de cáscara de naranja.
- 4.-Realizar las pruebas de los materiales preparados.
- 5.-Establecer un diseño experimental para probar la eficiencia de la absorción de los biosorbentes (cáscara de naranja y biocarbón) en conjunto con el colorante.
- 6.-Evaluar la eficiencia de los materiales mediante la cinética e isoterma de absorción.

Capítulo I. Generalidades

I.1 Antecedentes

En la tabla 2, se presentan los antecedentes que se obtuvieron de artículos científicos para identificar los residuos que pueden remover color y que sustenta esta investigación.

Tabla 2. Antecedentes.

Residuo	Contaminante removido	Resultado	Referencia
Cáscara de piña	Rojo 40	La cáscara de piña removi6 un 80% del colorante rojo 40	Viviana Liseth,et.al.,2008
Nanopartículas de hierro soportadas en piedra volcánica de 6xido de hierro tezontle	Azul 6ndigo y tartrazina, en soluci6n acuosa,	El tezontle presenta un 79% efectividad en condiciones controladas para retirar los colorantes.	Ver6nica Margarita Alamillo L6pez et.al.,2013
Cáscaras de naranja	Compuestos orgánicos	El uso de cáscara de naranja para remover compuestos orgánicos (colorantes) presenta un 79% de eficiencia	Luis Alberto Romero Cano et.al.,2013

Oxido de grafeno	de Azul de metileno	El óxido de grafeno sintetizado presenta una eficiencia de la remoción del colorante de 88%.	Cinthia V. Chaparro et.al.,2012
Pirolisis de biomasa cáscara de aguacate.	de Cenizas a partir de cáscara de aguacate.	El porcentaje de destilado de la fase orgánica fue de 45% volumen, debido a que requiere temperaturas más elevadas de 92-95°C.	I.Q. Nereida Hernández Olvera et.al.,2011
Cáscara de naranja	de Plomo (II)	Usando diferentes concentraciones de Plomo se observa un rendimiento de remoción de plomo del 95%.	Juan Carlos Muñoz Carpio et.al.,2007
Biomasa de la Morinda Citrocifolia	de Colorante azul de metileno	La capacidad de adsorción de azul de metileno en la biomasa fue de 61.23 mg g ⁻¹ .	Eduardo Campos Medina et.al.,2006

Fuente:(Creación propia).

I.2 Materia prima

La naranja tiene su origen en el sudeste asiático hace 20 millones de años, pertenece a la familia de las rutáceas, del género *Citrus*, de la especie *Citrus sinensis*.

La naranja se considera como una de las frutas más importantes en México, ya que ocupa el tercer lugar mundial en su producción con casi 4 millones de toneladas anuales. La gráfica de los cinco productores principales de naranja se muestra en la Imagen 1.

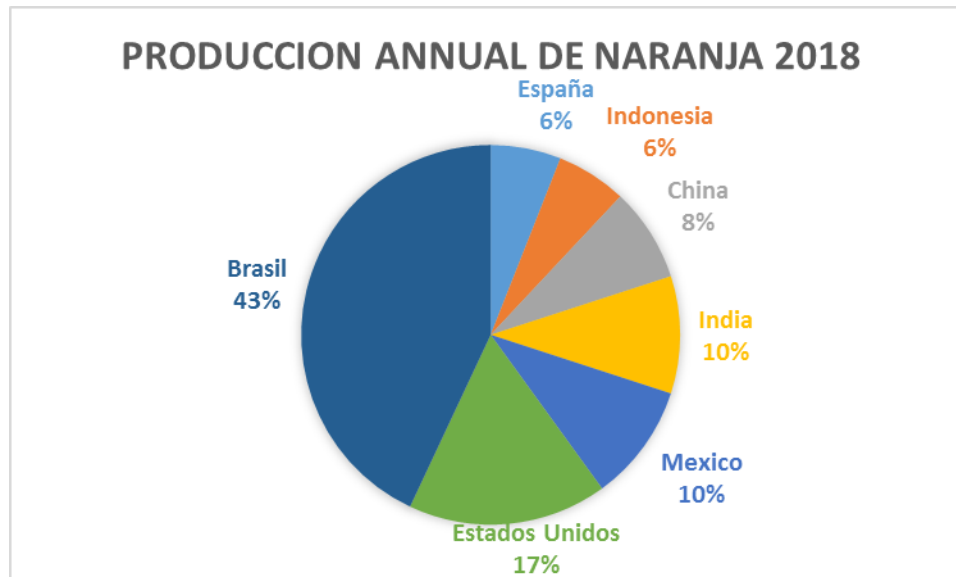


Imagen 1. Producción anual de naranja Fuente:(Secretaría de Agricultura y Desarrollo Rural. Et al 2018).

En su composición están las vitaminas, sales minerales, ácidos orgánicos, pectina entre otros. La naranja está conformada de jugo, semillas, bagazo y cáscara, para

una mejor especificación en la Imagen 2 y en Tabla 3 especificando los porcentajes en peso de cada uno.

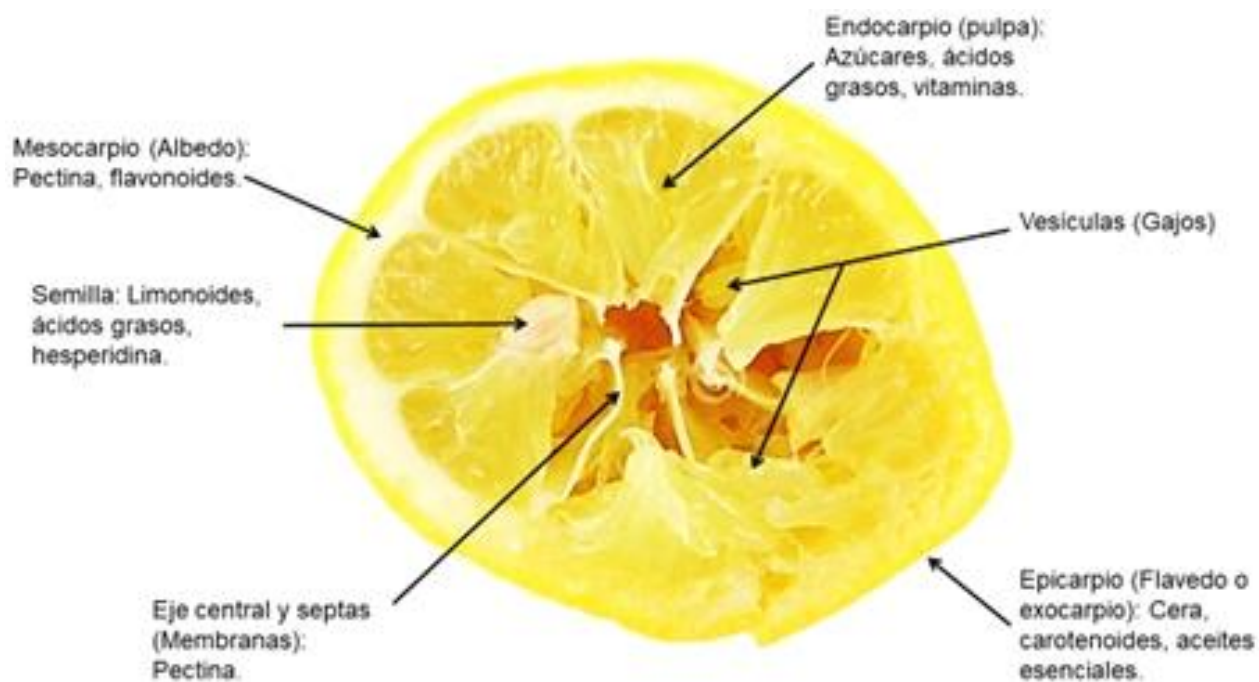


Imagen 2. Composición básica de la naranja. Fuente: (Secretaría de Agricultura y Desarrollo Rural. Et al 2018).



Tabla 3. Composición de la naranja.

NARANJA	% EN PESO
Jugo	30.4
Semillas	0.9
Bagazo	39.3
Cascara	27.3

Fuente: (Olivera et.al., 2011).

Hay una gran variedad de naranjas producidas en México y la mayoría han surgido debido a mutaciones estables, las más comunes son 4 (navelinas, mandarinas, Naranjas navel-lane-late y naranjas Valencias) que se describen en la en la Tabla 4.

Tabla 4. Tipos de naranjas.

Tipos de naranjas	Descripción	Fotografía
Navelinas	Sirven para la mesa como para preparar zumos, su producción es en diciembre.	
Mandarinas	Producción en noviembre	

<p>Naranjas Navel-lane-late</p>	<p>Jugosas, dulces, con el grado justo de acidez y con mucho zumo su producción es en febrero.</p>	
<p>Naranjas Valencias</p>	<p>Jugosas y dulces orientadas más al zumo su producción es mayor.</p>	

Fuente: (Creación propia)

I.3. Empleo de cáscaras de naranja para su uso como biosorbente.

Estos residuos resultan de mucho ya que México se coloca en la quinta posición como productor de naranja en el mundo con 4.4 millones de toneladas, cifra que significó un récord en el 2018 según la Secretaría de Agricultura y Desarrollo Rural.

La mayoría de la naranja que se produce en el país es empleada como materia prima en la industria del jugo. Estas industrias de alimentos generan gran cantidad de desperdicios, la legislación exige que se aprovechen para obtener productos a partir de los desechos, de este modo se reducen los residuos y se valorizan y aumentan su valor. En el caso de la naranja se pueden obtener multitud de subproductos como los aceites esenciales, carotenoides, aromas y otros derivados de aplicación en las industrias alimenticias, farmacéuticas y cosméticas.

La cáscara, pulpa y bagazo actualmente se destinan como alimento para ganado, sin embargo, una opción a evaluar es obtener materiales adsorbentes que permitan remover contaminantes de bajo costo capaces de competir contra el carbón activado (CAC) para ser empleados en la remoción de compuestos orgánicos. *Pinzón-Bedoya & Cardona, 2008* ha realizado estudios recientes desarrollados en la Universidad de Pamplona, Colombia, en los que detallan las propiedades de la cáscara de naranja para evaluar su uso como material biosorbente, los resultados obtenidos muestran la presencia de grupos funcionales de tipo amino, carboxílico, hidroxilo, fosfato y tiol; un contenido en carbono, Hidrogeno, Nitrógeno y cenizas de 44.43%, 6.10%, 0.89% y 4.90% respectivamente. También ellos, determinaron el poder calorífico de las cáscaras siendo de 15,910 kJ/Kg y la capacidad de intercambio iónico de 8.04 mq/100g. No obstante su identificación, se debe tener en cuenta que el contenido en grupos funcionales en el material que depende de cada una de las especies, además de su textura (joven o vieja), el periodo estival, la zona geográfica, entre otras.

En base a estos resultados puede concluirse que las cáscaras de naranja pueden ser utilizadas como material adsorbente alternativo potencialmente económico.

Las cáscaras de naranja han sido ampliamente estudiado al remover metales pesados, sin embargo, existen muy pocos reportes de estudios para el retiro de contaminantes orgánicos, tales como colorantes y compuestos fenólicos.

I.4. Pectina y lignina principales absorción de colorantes.

La pectina o sustancias pectínicas son polisacáridos que se componen principalmente de ácidos poligalacturónicos coloides $CHO(CHOH)_4$. Se encuentran principalmente en tejidos de las plantas. Mucha de su naturaleza química solo se le denomina en la forma con la que se une con compuestos polihidroxilados como los azúcares o con cantidades diminutas de iones polivalentes. Estas uniones también se les denominan “jalea” que se usa para designar la unión de un producto semisólido formado por pectina, azúcar y ácidos en condiciones determinadas.

La pectina y la lignina se encuentran presentes en las cáscaras de naranja en muchos de esos procesos donde se extrae su jugo junto con otros cítricos las cáscaras se atribuyen como productos de desecho, estos residuos son contaminantes del medio ambiente sin embargo se ha encontrado aplicación para el tratamiento de estos desechos.

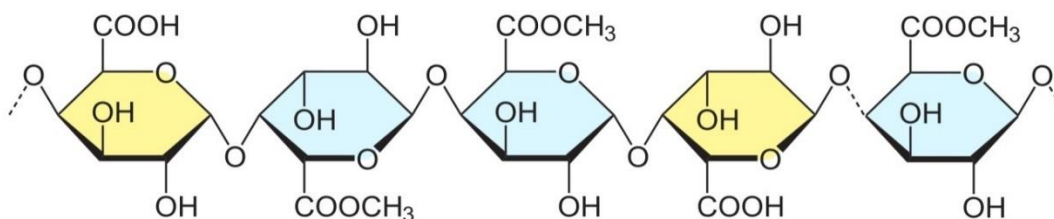


Imagen 3. Representación química de la pectina. Fuente:(Luis Alberto Romero Cano et.al.,2013).

En la imagen 3, se presenta la química molecular de la pectina que se encuentra presente en los residuos de cáscara de naranja, el cual genera grupos carboxilos que son los principales encargados de la remoción, pero no obstante sin una caracterización y pretratamiento apropiado de ellos, que los ayude a aumentar en su química superficial se puede generar una buena absorción del colorante.

La cáscara de naranja es una muy buena fuente de pectina y lignina, la cual también se encuentra en frutas y vegetales estas fuentes provienen principalmente de la industria de extracción de jugos y zumos.

I.5. Carbones activados generalidades

El carbón activo (CA) son materiales porosos y amorfos para que tengan un elevado grado de porosidad y alta superficie específica interna. Estas características, junto con la naturaleza química de los átomos de carbono que lo componen, le dan la propiedad de atraer y atrapar ciertas moléculas del fluido que rodea al carbón. A esta propiedad se le llama “adsorción”; al sólido que adsorbe se le denomina adsorbente y a la molécula atrapada, adsórbato.

La actividad del carbón activo en los procesos de adsorción viene dada fundamentalmente, por la naturaleza de la materia prima y el proceso de activación utilizado en la producción de este. Su capacidad adsorbente se ve muy favorecida por la estructura porosa y la interacción con adsorbato polares y no polares, dada su estructura química, además las reacciones químicas en su superficie están influenciadas por centros activos, dislocaciones y discontinuidades, donde los carbones tienen electrones desapareados y valencias insaturadas presentando mayor energía potencial.

I.6. Tipos de carbones activados

Los carbones activos pueden clasificarse de acuerdo con el tamaño de las partículas en dos grupos: Carbón activado en polvo (CAP) y Carbón activado granular (CAG) como se muestra en la Tabla 5.

Tabla 5. Tipos de carbones activados.

Tipos	Características	Foto
Carbón activado en polvo (CAP)	Diámetro entre 1.5×10^4 - 2.5×10^4	
Carbón activado granular (CAG)	Tamaño medio de partícula entre 1×10^6 - 5×10^6 nm Se divide en dos categorías. 1. Carbón activado troceado (o sin forma) 2. Carbón activado conformado (o con una forma específica, cilindros, discos)	

Fuente: (Medina, et.al.,2016).

I.7. Pirolisis y biocarbón

La pirolisis, es un proceso para transformar la biomasa en líquido (aceite), gas y carbón pirolítico, por lo que ha sido estudiada (Chen y col., 2003) como se muestra en la imagen 4.

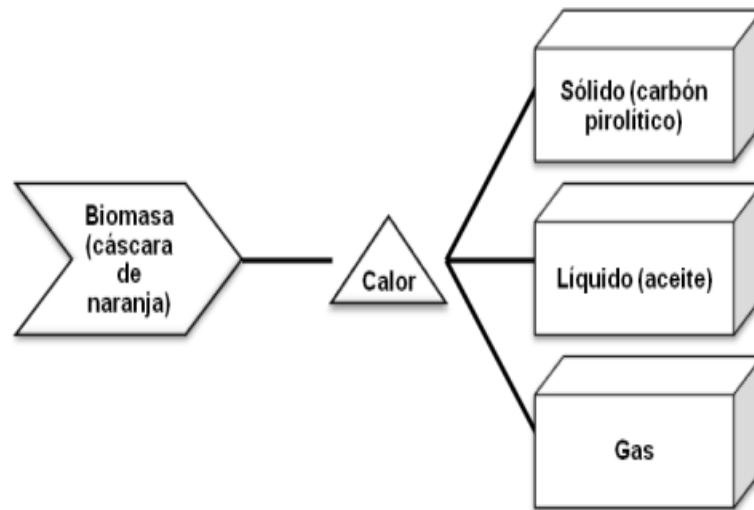


Imagen 4. Pirolisis de biomasa de cáscara de naranja. Fuente: (Yun and Lee, al., 1999).

La pirolisis es un proceso complejo, en donde su rendimiento hacia productos depende de las condiciones experimentales como son: la presión, especie de biomasa, tipo de reactor, temperatura (Yun and Lee, 1999; Demirbas, 2002). El proceso ocurre en un ambiente inerte (en ausencia de oxígeno). El efecto de la composición y estructura de la biomasa, velocidad de calentamiento, y tiempo de residencia durante la pirólisis y el rendimiento de los volátiles sigue en estudio ya que los rendimientos de los productos del proceso de pirólisis varían dependiendo a las condiciones de operación, así como el tipo de biomasa.

En la tabla 6, se muestra el análisis elemental de la cáscara de naranja donde se observa un alto contenido de carbón en la cáscara de naranja y de limón lo que le da un valor agregado a la biomasa, para ser estudiada como fuente de generación de biocarbónes, debido a su contenido de carbono.

Tabla 6. Análisis elemental.

Componente (% en peso)											
Muestra	C	H	O	N	S	H/C	O/C	Czs	CF	HHV(KJ/KG)	Hum
Cascara de naranja	39.71	6.2	53.03	0.46	0.3	1.88	1	2.94	13.07	16829	9.2

Fuente:(Demirbas.et.al., 2002)

Análisis elemental: C = carbono, H = hidrógeno, O = oxígeno, N = nitrógeno, S = azufre, H/C = Relación atómica hidrógeno-carbono, O/C = Relación atómica oxígeno-carbón. Análisis próximo: Hum = humedad, Czs = cenizas, CF = carbón fijo, HHV = Elevado poder calorífico por diferencia.

El análisis de los rendimientos sólido-líquido-gas reportados en literatura depende del tipo de reactor, las temperaturas de operación, presión atmosférica y de composición de las diferentes biomasa. Además de los parámetros que determinan si el tratamiento termoquímico de la biomasa favorece a la producción de líquidos, sólidos y gases son: tiempo de residencia, rapidez de calentamiento y temperatura (Huber y col., 2006) como se muestra en la tabla 7.

Tabla 7. Rendimientos sólido-líquido-gas de pirolisis en los materiales.

Biomasa	Equipo	Temperatura máxima, C°	Sólido % en peso	Líquido % en peso	Gas % en peso
Cascara de naranja	Reactor semi-continuo	700 a 750	21.9 a 20.4	53.7 a 52.5	24.4 a 27.1

Masorca de maiz	Reactor tipo tubo	600	24	34	2
Casacara de arroz	Reactor de capa flurizada	420, 450, 480, 510	35, 29, 24, 21	53, 56, 56, 33	12,15,20,26
Cascara de almendra	Ractor de cama fija	300, 400, 500, 600	47.3, 30.6, 26.0, 23.5	41.3, 53.1, 49.3, 4.3	11.4, 16.3, 24.7, 32.0
Madera	Reactor Bach	00	30	57.8	12.2

Fuente:(Demirbas et.al., 2002).

El incremento del carbón pirolítico puede deberse a la coquización secundaria y a las reacciones de repolimerización que pasa frecuentemente en la interface de sólido-gas a tiempos de residencia largos (Peng y col., 2000). A altas temperaturas se favorecen algunas reacciones secundarias como el craqueo y algunos procesos de gasificación obteniendo como consecuencia un enriquecimiento en la producción de gas (Peng y col., 2000). Por ello, se tendrá que establecer las condiciones de pirolisis para la cáscara de naranja para obtener el biocarbón de naranja.

I.7. Colorantes

Los colorantes son sustancias orgánicas fluorescentes o de color intenso que imparten color a una sustancia incolora, o bien, a un sustrato (generalmente una fibra textil pero también a cuero, papel, plástico o alimento) le confiere un color más o menos permanente. Un colorante se aplica en disolución o emulsión y el sustrato

debe tener cierta afinidad para absorberlo. Los colorantes en general son solubles en el medio en el que se aplican o en el producto final.

Las constituyentes principales de los colorantes son tres grupos funcionales; el cromóforo que es el grupo responsable de la absorción de la luz, dándole la propiedad de color a la molécula, los aluxocromos, que le da la afinidad por la fibra e intensifican el color y por último el solubilizador, que les da afinidad a solventes diversos y está dado por la presencia de diversos iones y en la Tabla 8 se describen los Espectros de absorbancia visible se presenta el color reflejado.

Tabla 8. Espectros de absorbancia visible.

λ absorbida (nm)	Espectro visible	Color observado
400-430	Violeta	Amarillo
430-470	Azul	Naranja
500-520	Azul, verde	Rojo
520-540	Verde amarillo	Purpura
540-590	Amarillo	Violeta
590-610	Naranja	Rojo

Fuente:(Eduardo Campos Medina, et.al., 2006)

Las sustancias coloreadas son las que absorben luz en la región visible del espectro (380 a 750 nm). Una sustancia presenta el color complementario del que absorbe ya que este se resta de la luz reflejada o transmitida. Las sustancias que no absorben luz visible son blancas o incoloras, y las que absorben todas las longitudes de onda son negras. Si la banda de absorción es aguda el color es brillante, mientras

que una banda ancha y difusa da lugar a un color opaco como se muestra en la imagen 5, de las longitudes de ondas (λ) de espectros visibles para el ojo humano la cual muestra el comportamiento de la sustancia coloreada ante la reflexión de la luz ante el ojo humano.

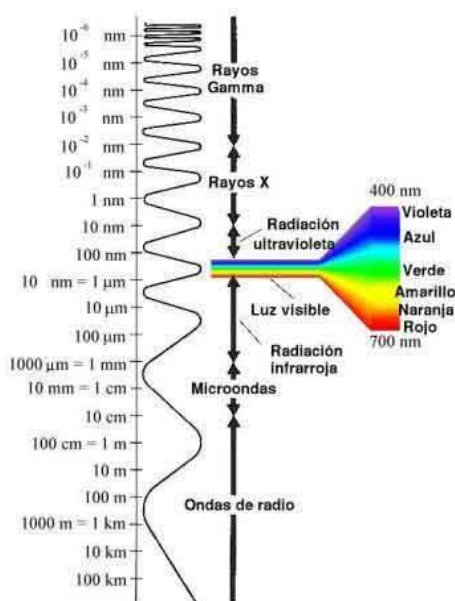


Imagen 5. Longitudes de ondas de espectros visibles para el ojo humano. Fuente: (Campos Medina Eduardo, et.al., 2006)

El color de las sustancias depende del número de dobles enlaces conjugados. A medida que aumenta la extensión del sistema conjugado el tono de color se desplaza a verdes, azules y negros. El color aparece siempre como consecuencia de la acción conjunta de dos agrupaciones atómicas diferentes: el cromóforo y el auxocromo.

El grupo cromóforo (del griego portador de color) es un grupo funcional tal como $C=C-$, $-N=N-$ (grupo azo) y anillos aromáticos con bastantes electrones en orbitales n y/o π que dan origen al color que observamos. El cromóforo es por sí solo el responsable del color. Los sistemas cromóforos se muestran en la tabla 9.

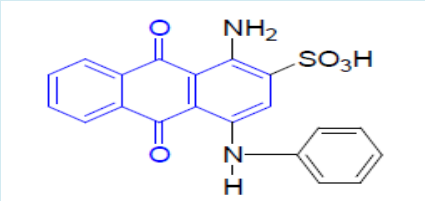
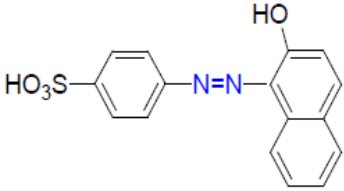
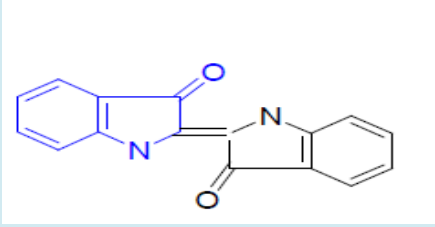
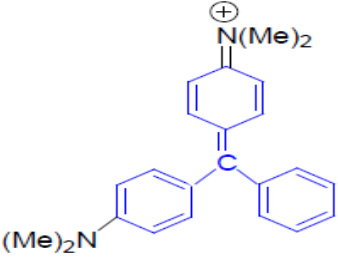
Tabla 9. Clasificación de cromóforos.

Sistemas Cromóforos	Estructura y derivados
Cromóforos etilénicos	$\text{Ar}-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{Ar}$; ($n \geq 4$)
Cromóforos azo	$-\text{R}-\text{N}=\text{N}-\text{R}$
Cromóforos aromáticos	<ul style="list-style-type: none"> *Derivados del trifenilmetano: [Ar₃CH] *Derivados de antraquinona *Ftalocianinas *Derivados heteroaromáticos

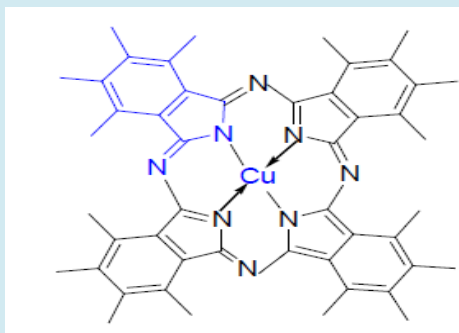
Fuente: (Eduardo Campos Medina et.al., 2006).

Las moléculas que tienen un grupo cromóforo pueden actuar como colorantes. Los colorantes más importantes en la industria son los azoicos y los antraquinónicos, aunque hay otros como los colorantes indólicos, de los cuales el más representativo es el índigo, de color azul, los colorantes de ftalocianina, como la ftalocianina de cobre de color turquesa muy resistente a la luz, y los derivados de triarilmetano. El principal representante de esta serie es el verde de malaquita como se muestra en la tabla 10.

Tabla 10. Estructura de cromoforos.

Colorantes	Estructura
Antraquinona	
Azo	
Indigo	
Triarilmetano	

Ftalocianina



Fuente: (Eduardo Campos Medina et.al., 2006)

La presencia en la molécula de grupos con pares de electrones no compartidos (-NH₂; -OH; -NO₂; -COOR, entre otros) modifica el color y la intensidad de la absorción características de un grupo cromóforo. Estos grupos, que por sí mismos no confieren color, reciben el nombre de auxocrómicos. Los grupos auxocrómicos cuando son donadores de electrones (-OH, -OMe, -NH₂, NHR; NR₂) intensifican la absorción de luz y desplazan el máximo del espectro a mayores longitudes de onda (fotones de menor energía), esto es cambian el color a tonos azulados y verdes.

Reciben el nombre de batocrómicos. Los grupos que atraen electrones (-NO₂; -COOR) desplazan la absorción a longitudes de onda más cortas y el color a tonos amarillos y anaranjados y se llaman hipsocrómicos.

El color siempre aparece como consecuencia de la acción conjunta de dos agrupaciones atómicas diferentes el cromóforo y el auxocromo, si bien el cromóforo es la causa inmediata del color. Para nombrar la diversa variedad de productos no se utiliza la nomenclatura sistemática sino un nombre comercial y un código numérico, que se encuentran registrados en el Índice de Colores (Colour Index). Los colorantes están clasificados en diferentes volúmenes por su aplicación tintórea, su estructura química y su nombre comercial.

Un colorante industrial ha de cumplir una serie de propiedades imprescindibles:

- ✓ Fijarse sobre la fibra textil a teñir.
- ✓ Tener resistencia al lavado y a la luz.
- ✓ Cumplir determinadas condiciones de carácter sanitario.

Por ello, en las moléculas de colorante se introducen, además de los grupos cromóforo y auxocrómicos, grupos ácidos, básicos, alquilo u otros que les confieren buenas propiedades para el teñido de las fibras y resistencia al lavado y a la luz.

I.8 Colorantes azoicos

Los colorantes azoicos son los más consumidos y se caracterizan por la presencia de un grupo azo (-N=N-) en la molécula que une, al menos, dos anillos aromáticos. El grupo azo tiene 6 electrones "móviles" (deslocalizados) que a su vez están deslocalizados con los anillos aromáticos adyacentes. Todos los compuestos azoicos son coloreados, pero no todos son útiles como colorantes.

Obtención de los colorantes azoicos

Para la preparar colorantes azoicos se utiliza siempre una amina aromática que por reacción con ácido nitroso (preparado in situ desde NaNO₂ y HCl) da lugar a un compuesto dinitrogenado llamado sal de diazonio. Esta reacción recibe el nombre de diazotación.

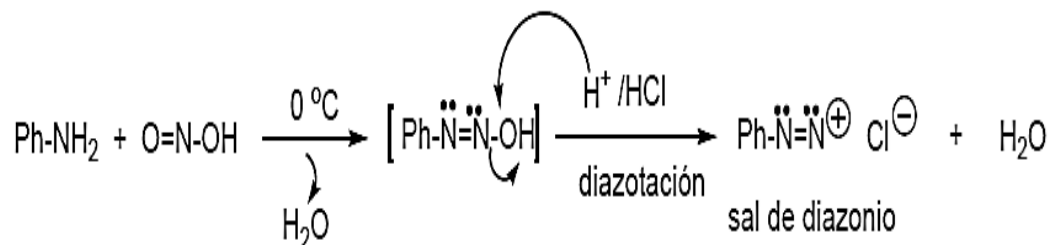


Imagen 6. Formula química para colorantes azoicos. Fuente: (Eduardo Campos Medina et.al., 2006).

Las sales de diazonio aromáticas son compuestos estables que actúan como electrófilos débiles, y dan reacciones de Sustitución Electrónica Aromática frente a fenoles y arilaminas (Imagen 7). El proceso, que transcurre en frío y con rapidez, recibe el nombre de copulación. La copulación de fenoles se hace a pH ligeramente básico y la de aminas a pH ligeramente ácido. La sustitución se produce preferentemente en para salvo que esta posición esté ocupada.

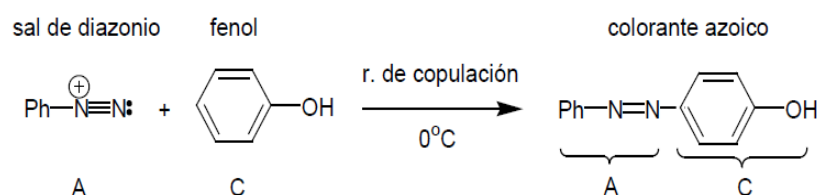
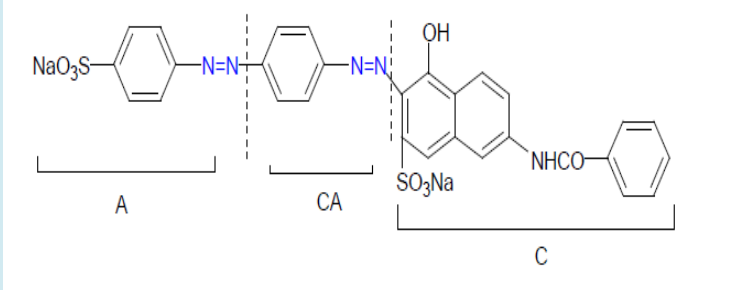
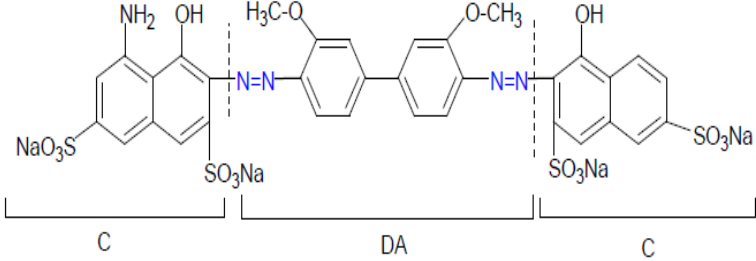
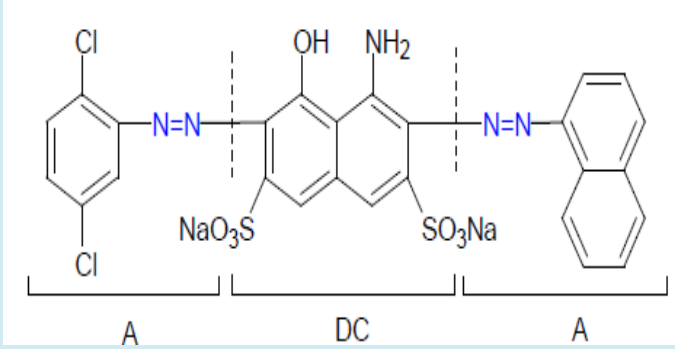


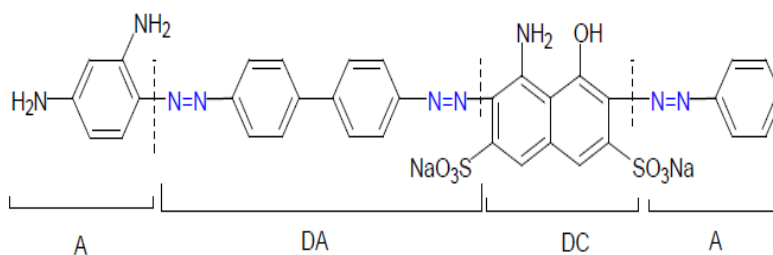
Imagen 7. Formación de sales diazo. Fuente: (Eduardo Campos Medina et.al., 2006).

La preparación de estos colorantes requiere, por tanto, una amina y otro compuesto aromáticos que se copule con el primero. Para este fin la industria utiliza una gran variedad de productos intermedios que, a su vez, se obtienen del petróleo. Para cada molécula, se indica la amina de partida (A) que ha experimentado diazotación y el compuesto aromático que se copula. La nomenclatura CA (copulante-amina) hace referencia a un compuesto diazotable que experimenta una segunda copulación, y DA un compuesto con dos grupos diazotables. En la Tabla 11 se muestran los colorantes comerciales más comunes.

Tabla 11. Colorantes comerciales

Nombre del colorante	Molécula y nomenclatura
Rojo directo 81	 <p>The structure of Red Direct 81 is a triphenylmethane dye. It consists of three aromatic rings connected by azo (-N=N-) groups. The first ring (A) is a benzene ring with a sodium sulfonate group (-SO₃Na) at the para position. The second ring (CA) is a benzene ring with a sodium sulfonate group (-SO₃Na) at the para position. The third ring (C) is a naphthalene ring with a hydroxyl group (-OH) at the 1-position, a sodium sulfonate group (-SO₃Na) at the 4-position, and a benzamide group (-NHCO-C₆H₅) at the 7-position.</p>
Azul directo 15	 <p>The structure of Blue Direct 15 is a triphenylmethane dye. It consists of three aromatic rings connected by azo (-N=N-) groups. The first ring (C) is a naphthalene ring with an amino group (-NH₂) at the 1-position, a hydroxyl group (-OH) at the 4-position, a sodium sulfonate group (-SO₃Na) at the 5-position, and another sodium sulfonate group (-SO₃Na) at the 8-position. The second ring (DA) is a benzene ring with a methoxy group (-OCH₃) at the para position. The third ring (C) is a naphthalene ring with a hydroxyl group (-OH) at the 1-position, a sodium sulfonate group (-SO₃Na) at the 4-position, and another sodium sulfonate group (-SO₃Na) at the 7-position.</p>
Verde directo 7	 <p>The structure of Green Direct 7 is a triphenylmethane dye. It consists of three aromatic rings connected by azo (-N=N-) groups. The first ring (A) is a benzene ring with chlorine atoms (-Cl) at the 1 and 3 positions. The second ring (DC) is a naphthalene ring with a hydroxyl group (-OH) at the 1-position, an amino group (-NH₂) at the 4-position, a sodium sulfonate group (-SO₃Na) at the 5-position, and another sodium sulfonate group (-SO₃Na) at the 8-position. The third ring (A) is a naphthalene ring.</p>

Negro directo 30



Fuente: (Creación propia)

I.9. Agua residual

Las aguas residuales se definen como; aguas de composición variada provenientes de las descargas de usos público urbano, doméstico, industrial, comercial, de servicios, agrícola, pecuario, de las plantas de tratamiento y en general, de cualquier uso, así como la mezcla de ellas (Ley de Aguas Nacionales de México).

Se considerará, que las aguas residuales industriales por actividades de origen antropogénico o comercial que se liberan a los sistemas de drenaje urbanos incorporan en su composición una gran variedad de sustancias que la contaminan, provenientes de las industrias. Las empresas deben contar con sistemas de tratamiento antes de hacer el vertido de sus aguas al sistema urbano. Pero por su persistencia al color, muchas veces se libera con altas cantidades de las industrias y permanecen contaminadas con otras sustancias de diferente naturaleza. En el alcantarillado o cuerpo receptor, se realiza hasta cierto grado una autodepuración, mediante operaciones físicas (dilución, mezclado, absorción, entre otros), procesos químicos (reacciones químicas de precipitación, entre otros) y procesos biológicos (degradación aerobia y anaerobia). Debido a que en la gran mayoría de los casos dicha auto purificación es un proceso limitado, el cuerpo receptor no puede degradar el color en exceso que le aporta el agua residual. De aquí que se presente como resultado la contaminación del agua y suelo y la degradación del equilibrio ecológico de los mismos, con los impactos ambientales y a la salud que esto conlleva. Los

sistemas de tratamientos del agua residual son removidos o transformados por diversos procesos, dando por resultado un agua de mejor calidad, apta para descarga o para reutilización, en función del tren de proceso que integra la planta de tratamiento.

I.8. Tratamiento de aguas residuales

El propósito principal del tratamiento del agua residual es remover el material contaminante, orgánico e inorgánico, el cual puede estar en forma de partículas en suspensión y/o disueltas, con objeto de alcanzar una calidad de agua requerida por la normativa de descarga o por el tipo de reutilización a la que se destinará.

En un sistema de tratamiento de aguas residuales, se deben seguir una secuencia de pasos para cualquier agua residual que se le denomina tren de tratamiento para remover los diferentes contaminantes que se encuentran en el agua. En la imagen 8, se muestra el Tren de tratamiento general que debe llevar el agua residual que consiste en un tratamiento primario, secundario y terciario o avanzado.

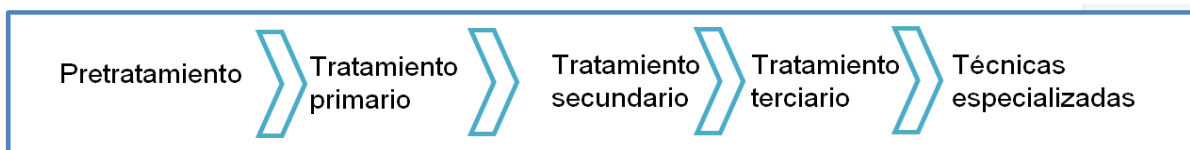


Imagen 8. Tren de tratamiento de agua residual. Fuente:(Creación propia).

En la tabla 12, se presenta un resumen de los contaminantes que se retiran del agua residual incluyendo a los pretratamientos que se les debe realizar al agua residual.

Tabla 12. Fases de un tren de tratamiento de aguas residuales.

Tratamiento	Material contaminante removido
Preliminar	En esta fase se concentra en la eliminación de componentes de gran y mediano volumen como ramas, piedras, animales muertos, plásticos, o bien problemáticos, como arenas, grasas y aceites.
Primario	En esta fase de tratamiento, una porción de sólidos y materia orgánica suspendida es removida del agua residual utilizando la fuerza de gravedad como principio. Las cifras de remoción comúnmente alcanzadas en aguas residuales municipales son del 60% en sólidos suspendidos y de 30% en la Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO ₅). Esta remoción generalmente se lleva a cabo por sedimentación.
Secundario	En esta fase de tratamiento se elimina la materia orgánica biodegradable (principalmente soluble) por medios preferentemente biológicos debido a su bajo costo y alta eficacia de remoción. Básicamente, los contaminantes presentes en el agua residual son transformados por los microorganismos en materia celular, energía para su metabolismo y en otros compuestos orgánicos e inorgánicos

Terciario	Este tipo de fase se refiere a todo tratamiento hecho después del tratamiento secundario con el fin de eliminar compuestos tales como sólidos suspendidos, nutrientes y la materia orgánica remanente no biodegradable. Por lo general, el tratamiento terciario es necesario cuando deben cumplirse condiciones de descarga estrictas (remoción de nutrientes) o cuando el agua tratada es de un origen de un uso en específico.
-----------	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Fuente:(CONAGUA, et. al., 2005).

En general en el tratamiento primario se remueven los residuos de mayor tamaño, en el tratamiento secundario se remueven materia orgánica soluble y finalmente en el tratamiento terciario o avanzado se remueven sustancias específicas como metales pesados colorantes entre otros.

En la Imagen 9, se muestran las tecnologías del tren de tratamiento de aguas residuales según CONAGUA, donde se observa un abanico de posibilidades tecnológicas para integrar un tren de tratamiento de aguas residuales. En este diagrama se resalta la división de los tratamientos en dos grandes grupos, a) los tratamientos fisicoquímicos y b) los biológicos. Los primeros hacen uso, como su nombre lo indica, de procesos físicos (uso de la gravedad, filtración por retención física, atracción electrostática, etc.) y de procesos químicos (coagulación, absorción, oxidación, precipitación, entre otros.).

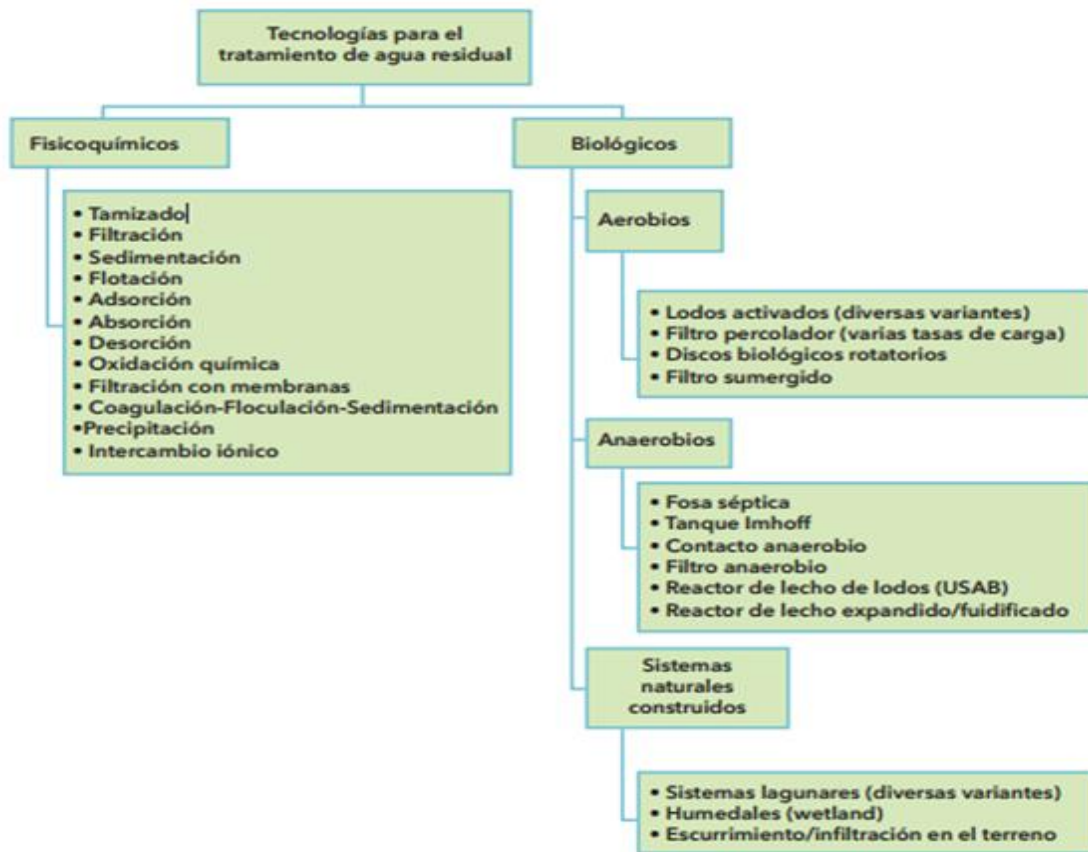


Imagen 9. Tecnologías del tren tratamiento de aguas residuales.

Fuente:(CONAGUA, et.al., 2005).

Según la clasificación de CONAGUA, el proceso de adsorción pertenece a los procesos físicoquímicos, pero en algunos otros autores como Metcalf & Eddy.et.al., (2014) lo consideran como un proceso terciario o avanzado que elimina contaminantes como los colorantes.

I.9. Adsorción

El hecho de denominar el fenómeno como biosorción o adsorción se debe a la naturaleza del sorbente. La biosorción se basa en el aprovechamiento de la propiedad que tienen algunos tipos de biomasa inactivas para enlazar y acumular contaminantes por diferentes mecanismos como la adsorción física (fuerzas de Van

der Waal), la absorción, el cambio iónico, etc. (Aksu y col., 1991; Volesky, 1995; Ceribasi & Yetis, 2004).

La diferencia entre estos mecanismos se puede observar en la Imagen 10, donde se muestran los procesos de adsorción. La adsorción es un proceso mediante el cual se extrae materia de una fase y se concentra sobre la superficie de otra fase. La sustancia que se concentra en la superficie o se adsorbe se llama adsorbato y la fase adsorbente se llama biosorbente. La adsorción puede tener lugar en sistemas diferentes siendo el sistema liquido-sólido el más común. Mientras que la absorción que es un proceso en el cual las moléculas o átomos de una fase interpenetral casi uniformemente en los de otra fase constituyéndose una solución con esta segunda. Por otro lado, el cambio iónico supone un intercambio de una sustancia o ion por otra sobre la superficie del sólido.

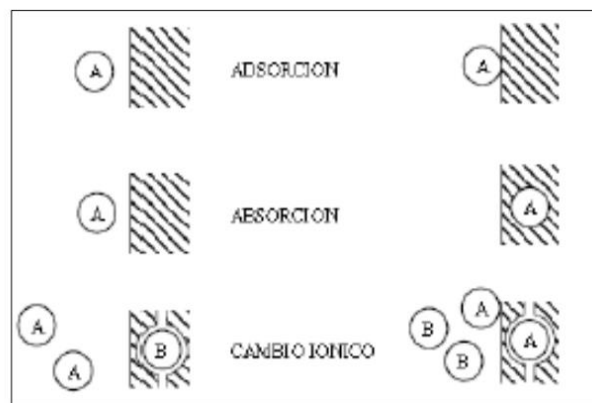


Imagen 10. Procesos de adsorción. Fuente: (Leyva & Moreno et.al, 2007).

La sorción mediante el uso de biosorbentes está dirigida a la remoción de compuestos orgánicos y metales pesados o especies metaloides de soluciones diluidas por diferentes materiales de origen biológico (algas, hongos, bacterias, frutos, productos agrícolas, residuos y algunos polímeros) estos materiales se

encuentran en gran abundancia en la naturaleza y su transformación a biosorbentes no es un proceso costoso.

En esta técnica, la biomasa extrae los compuestos orgánicos, tales como colorantes, pesticidas y metales pesados del efluente contaminado; luego por filtración sólido-liquido se separan la descarga descontaminada y la biomasa cargada con el contaminante, de esta manera se puede recuperar el contaminante aplicando una técnica destructiva o no destructiva de recuperación, en el caso de esta ultima la biomasa puede ser regenerada para ser usada nuevamente en el proceso de biosorción.

I.10. Mecanismos de adsorción

Para entender mejor los mecanismos de sorción y todo lo que conlleva, se describen los mecanismos de sorción en la Tabla 13.

Tabla 13. Mecanismos de sorción.

Mecanismo	Descripción
Desplazamiento del contaminante	Parte desde la solución hasta la capa exterior alrededor de la partícula.
Difusión externa	Se genera desde el desplazamiento desde la capa exterior hasta la superficie del adsorbente.

<p>Difusión intraparticular</p>	<p>Surge cuando el soluto se desplaza desde la superficie externa hasta el sitio de adsorción al interior de la partícula. Puede ser difusión intraparticular de poro o difusión homogénea de superficie.</p>
<p>Adsorción sobre los sitios activos.</p>	<p>Surge con un acomplejamiento, interacción iónica o precipitación</p>

Fuente: (Leyva & Moreno-Piraján.et.al., 2007).

La complejidad de las estructuras biosorbentes implican que existan diferentes maneras en que los contaminantes sean capturados. Los mecanismos de biosorción son variados y dependen en cada caso de la sustancia a ser retenida y del material sorbente.

Gracias a los estudios recientes sobre el proceso de biosorción, se caracteriza por la retención de los contaminantes, en la superficie del biosorbente, esta retención puede darse mediante la interacción del contaminante a grupos funcionales, que se encuentran en la superficie tales como carboxilos, hidroxilos y fosfatos, además también ocurren procesos de difusión. En general pueden ser considerados como mecanismos de cinética rápida que no presentan alta dependencia en la temperatura y puede estudiarse en detalle mediante la utilización de modelos de las isotermas de Langmuir y Freundlich.

I.11. Factores que afectan el proceso de adsorción

El proceso de adsorción ocurre en fase líquida y se debe a las interacciones entre los solutos en solución y los grupos funcionales en la superficie del sorbente sólido. En todos los casos, los procesos de sorción dependen de la naturaleza de la sustancia a eliminar, de la estructura y características del sorbente y de condiciones

experimentales como se muestra en la tabla 14, donde se muestran los factores que afectan la adsorción.

Tabla 14. Factores que afectan la adsorción.

Factor	Características
Propiedades de textura del sorbente	Tales como área específica, diámetro de poros y volumen de estos. Propiedades fisicoquímicas como la carga de la superficie, sitios activos, composición química del biosorbente. Para el caso del área específica se debe considerar que el material ha de ser poroso (generalmente hay presencia de mesoporos y macroporos) (Leyva & Moreno-Piraján 2007).
Carga superficial y punto de carga cero	La carga es función del tipo de iones presentes, las características de la superficie, la naturaleza del sólido y el pH de la solución. La distribución de la carga superficial con respecto al pH de la solución es una información importante, ya que ayuda a explicar la sorción de iones y a elucidar el mecanismo de sorción, para esto es necesario tener en cuenta el punto de carga cero (pHpzc).

<p>Sitios activos</p>	<p>En solución acuosa las características de la superficie del sorbente dependen de las interacciones entre los complejos superficiales y el agua, según el pH de la solución, unos grupos funcionales de la superficie cede protones y otros aceptan, los que ceden protones son los sitios ácidos y los que aceptan sitios básicos. La superficie sobre materiales biosorbentes puede tener propiedades acidas así como básicas y convenientemente pueden ser determinados por métodos de titulación.</p>
<p>Influencia la temperatura</p>	<p>En general el efecto de la temperatura sobre la biosorción depende de la termodinámica del proceso, generalmente cuando el calor de sorción es negativo la reacción es exotérmica y se favorece el proceso a bajas temperaturas.</p>
<p>Influencia del pH de la solución</p>	<p>Es uno de los principales factores que afectan la capacidad de sorción en solución acuosa. La acidez influye considerablemente porque la carga de la superficie del biosorbente es función del pH de la solución (Muraleedharan y et al., 1994).</p>
<p>Tamaño de partícula</p>	<p>El tamaño de partícula del sorbente normalmente no afecta la capacidad de sorción, pero en algunos casos se ha observado que esta capacidad aumenta al reducir el tamaño de la partícula, ya que se considera que partículas más pequeñas, el área de los poros puede ser más accesible y el área de contacto es mayor. (Leyva & Moreno-Piraján 2007).</p>

<p>Tiempo de contacto</p>	<p>El tiempo de equilibrio es aquel a partir del cual se satura el biosorbente, la evaluación del efecto del tiempo de contacto necesario para alcanzar el equilibrio como paso previo al estudio de la cinética de biosorción es fundamental ya que contribuye a determinar la naturaleza del proceso (JanssonCharrier et al., 1996).</p>
---------------------------	--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Fuente: (Jansson Charrier.et.al., 1996).

I.12. Estudio de la adsorción

La adsorción involucra la utilización de modelos de ajuste de isothermas de adsorción y de ecuaciones cinéticas. La aplicación de dichos modelos teóricos a los datos experimentales predice datos cinéticos e isotérmicos que permiten validar el proceso de adsorción.

La cantidad de material adsorbido en el tiempo (t) por el adsorbente (q_e) se calcula a partir del balance de masa expresado en la ecuación 1. Donde C_0 y C_e son las concentraciones iniciales y finales del material en fase líquida (mg. L⁻¹), respectivamente. V (L) es el volumen de la solución y m (g) la masa del adsorbente utilizado. Así mismo, la cantidad de material adsorbido puede expresarse en porcentaje de remoción ecuación 2 (Inyinbor, Adekola et al. 2016), (mg. g⁻¹) se calculó utilizando las siguientes relaciones:

El Modelo diseñado para medir la velocidad o el tiempo que se demora la remoción de los iones de interés desde una solución acuosa, es muy importante porque permite conocer si el proceso es viable de llevar a cabo y poder calcular a que tiempo se alcanza cierta remoción. Además de poder modelar el comportamiento de los iones en relación con la concentración, masa y volumen. Este modelo se presenta en la ecuación.

Ecuación 1- Capacidad de absorción

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)v}{M}$$

Ecuación 2- porcentaje de remoción

$$\%R = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} * 100$$

La cantidad de material adsorbido en el tiempo (t) por el adsorbente (q_t) se calcula a partir del balance de masa expresado en la ecuación. Donde C_0 y C_t son las concentraciones iniciales y finales del material en fase líquida ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), respectivamente. V (L) es el volumen de la solución y m (g) la masa del adsorbente utilizado. Así mismo, la cantidad de material adsorbido puede expresarse en porcentaje de remoción ecuación 2 $q_t(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$ (Inyinbor, Adekola et al. 2016),

I.13. Equilibrio de Adsorción

Para analizar los equilibrios de adsorción es necesario conocer la clasificación de las isothermas siendo importantes para la modelización teórica de los fenómenos de adsorción. De acuerdo con el manual IUPAC (Catalysis 1985), el primer paso consiste en “identificar el tipo de isoterma y, por lo tanto, la naturaleza del proceso de adsorción”. En la actualidad la IUPAC presenta seis tipos de isothermas para equilibrios gas-sólidos ilustradas y referenciadas a continuación:

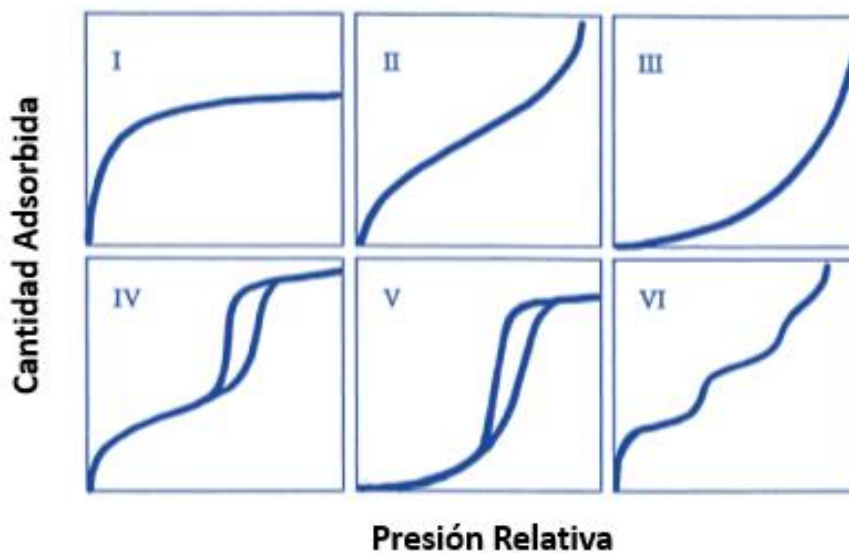


Imagen 11 Clasificación IUPAC de las isothermas de equilibrio para gas-sólido. Fuente: (Catalysis 1985).

Tabla 15. Clasificación IUPAC Isothermas de sorción.

Tipo de isothermas	Descripción
<i>Isoterma tipo I</i>	Es cóncava y se caracteriza por presentar superficies porosas pequeñas o microporos (carbonos activados, zeolitas de tamiz molecular y ciertos óxidos porosos), la adsorción límite está determinada por el volumen de microporos accesible, más que por el área de la superficie interna.

<p><i>Isoterma tipo II reversible</i></p>	<p>Es el resultado de un material no poroso o macroporoso. Esta isoterma presenta múltiples capas. La tendencia casi lineal al principio de la isoterma indica la fase en que la cobertura de la monocapa está completa, iniciando la adsorción multicapa.</p>
<p><i>Isoterma tipo III</i></p>	<p>Es convexa al eje p/p°, a pesar de que dicha la tendencia es poco común existen sistemas (por ejemplo, nitrógeno sobre polietileno) que presentan isotermas con cobertura gradual. En tal caso, las interacciones adsorbente-adsorbato podrían ser débiles.</p>
<p><i>Isoterma tipo IV</i></p>	<p>Es caracterizada por sólidos mesoporosos, por su ciclo histéresis, que está asociado con la condensación capilar que tiene lugar en los mesoporos, y la adsorción limite en un rango de alta p/p°. Sigue la misma trayectoria de la isoterma tipo II, es decir la monocapa forma múltiples capas de adsorción.</p>

<p><i>Isoterma tipo V</i></p>	<p>Es poco común, está relacionada con la isoterma tipo III, por lo que las interacciones adsorbente-adsorbato son débiles, pero se obtiene con ciertos adsorbentes porosos.</p>
<p><i>Isoterma tipo VI</i></p>	<p>Representa la adsorción multicapa gradual en una superficie uniforme no porosa. El escalón representa la capacidad de adsorción en monocapa para cada capa adsorbida y, en el caso más simple, permanece casi constante para dos o tres capas adsorbidas. Estas isotermas son obtenidas con argón o kriptón.</p>

Fuente: Clasificación IUPAC (Catalysis 1985).

El ajuste y los parámetros termodinámicos de los equilibrios de adsorción dependen de las interacciones del adsorbato y adsorbente bajo condiciones experimentales (pH, temperatura, tiempo de contacto, concentración inicial, dosis de adsorbente). Al existir varios compuestos en una solución, resulta inevitable la competencia por los sitios de sorción.

I.14.Cinéticas de sorcion

La aplicación cinética de sorción permite describir la interacción de las moléculas de los colorantes con los materiales adsorbentes. Los parámetros obtenidos de los diferentes modelos proporcionan información importante sobre los mecanismos de

sorción, propiedades de superficie y afinidades del adsorbente. Para analizar los datos experimentales existen varios modelos de equilibrio.

Actualmente el proceso de adsorción integra la aplicabilidad de modelos matemáticos que logren explicar la remoción de efluentes con multicomponentes. La complejidad de dichos modelos se debe a la interacción adsorbente/adsorbato entre sus componentes, necesitando un número creciente de parámetros para la descripción del proceso

Esta clasificación se detalla en la tabla 16, como se muestra a continuación:

Tabla 16. Modelos de cinéticas de sorción

Nombre del modelo	Ecuación lineal del modelo	Definición de la ecuación lineal
Lagregren	$q_t = q_e(1 - e^{-kt})$ <p>q_e: Capacidad de absorcion en el equilibrio en (mg/g).</p> <p>q_t:Capacidad de absorción al tiempo t(mg/g)</p> <p>t: tiempo</p> <p>k:constante de rapidez de absorción (1/min)</p>	<p>Modelo de adsorción líquido-sólido la velocidad de adsorción es proporcional a la concentración del adsorbato. Es utilizada para adsorbentes con superficie homogénea, siendo un modelo diseñado para describir cómo se lleva a cabo una adsorción física. Considera que el potencial que mueve el proceso corresponde a la diferencia entre la capacidad de adsorción en equilibrio Q_{eq} respecto a la capacidad actual Q_t, como es presentado en la ecuación.</p>

<p>Ho</p>	$\frac{t}{q_t} + \frac{x^2}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$ <p>q_e: Capacidad de absorción en el equilibrio en (mg/g).</p> <p>q_t: Capacidad de absorción al tiempo t(mg/g)</p> <p>t: Tiempo</p> <p>k: Constante de rapidez de absorción (1/min)</p>	<p>La ecuación cinética supone que el adsorbato se adsorbe en dos sitios activos de la biomasa. La cinética de pseudo segundo orden se asocia generalmente cuando la tasa de adsorción del proceso (visto como reacción química) controla la cinética de adsorción-desorción. Lo anterior, se encuentra representado en la ecuación.</p>
<p>Elovich</p>	$q_t = b \ln(ab) + \ln(t)$ <p>q_t: Capacidad de absorción en el equilibrio en (mg/g).</p> <p>t: Tiempo</p> <p>a: Rapidez de absorción inicial (mg/g min)</p> <p>b: Constante de desorción (g/mg)</p>	<p>Modelo diseñado para describir la cinética de procesos de quimisorción sobre superficies sólidas, donde los sitios activos del material adsorbente son heterogéneos y por ello exhiben diferentes energías de activación. Este modelo describe una serie de mecanismos de activación y desactivación de las superficies catalíticas que involucran la difusión en el seno de la disolución y la difusión en la superficie del adsorbato. Este modelo se presenta en la ecuación.</p>

Fuente: (Metcalf & Eddy.et.al., 2014).

Capítulo II. Desarrollo experimental

II.1 Metodología experimental

La metodología empleada durante la realización de este trabajo se muestra en las siguientes imágenes, los cual nos explican cuáles fueron los principales pasos en los que consistió, desarrollando por consiguiente cuatro actividades principales:

1. Preparación y acondicionamiento del biocarbón de cascara de naranja
2. Preparación y acondicionamiento de la cascara de naranja
3. Pre pruebas para la remoción de colorantes
4. Determinación de los parámetros de absorción de los materiales.

En las Imágenes 12 y 13, se muestran la metodología que se empleó en este trabajo de investigación desde la fuente de recolección de los residuos explicados como fase de pre-pruebas en los que se genera una evaluación de la remoción del colorante con los materiales propuestos para poder encontrar el material más eficiente para generar un modelo experimental.

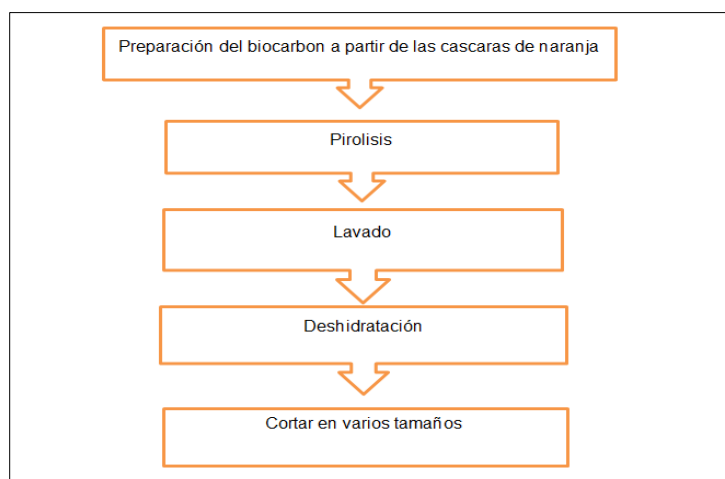


Imagen 12. Metodología para la preparación a partir de la pirolisis de cascara de naranja. Fuente:(Creación propia

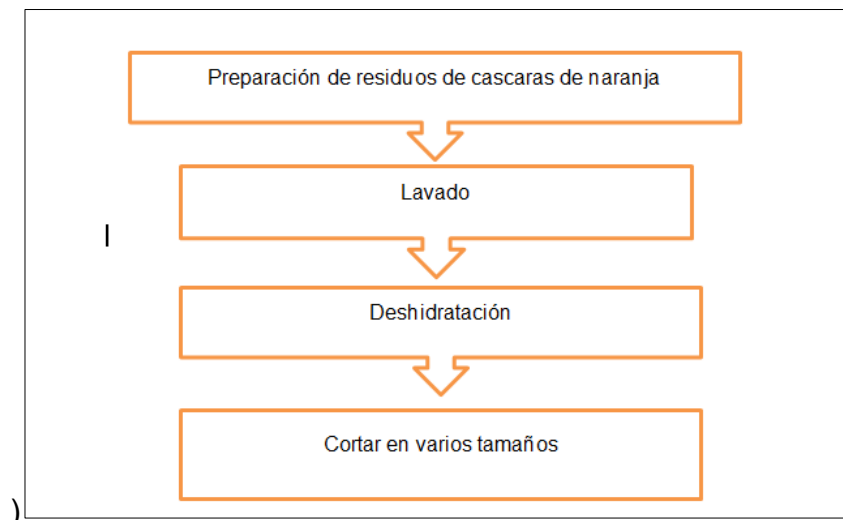


Imagen 13. Metodología para la preparación a partir de cascara de naranja.

Fuente:(Creación propia)

En la Imagen 14 Preparación de los colorantes, se muestra la metodología que se utilizó para la preparación del colorante y el contacto de los materiales en solución y poder designar que material es el más eficiente partiendo de sus características.

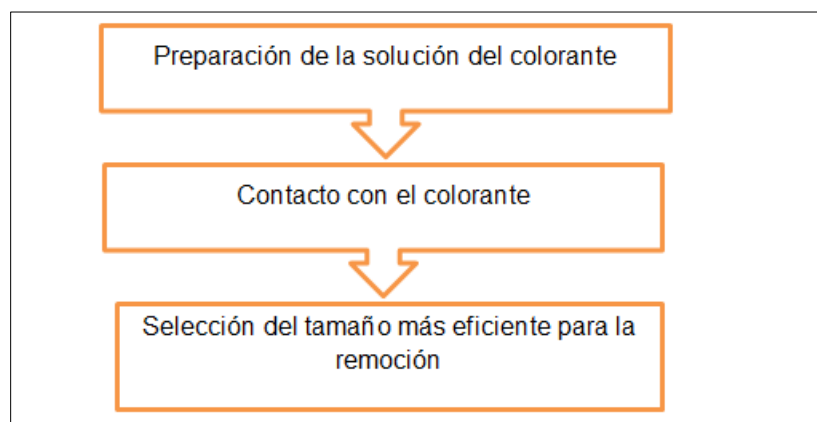


Imagen 14. Preparación de los colorantes. Fuente:(Creación propia)

II.1.1 Preparación y acondicionamiento del biocarbón de cascara de naranja

Para la preparación de muestras de biocarbón se comenzó con la recolección de las cascara de naranja 5 diferentes comercios dedicados a la venta de jugos de naranja en el municipio de Tianguistenco, se les quitaron los gajos de naranja y se recortaron en diferentes tamaños y se hizo una prueba con el colorante por 24 horas.

Se colocaron las cáscara de naranja e inicio el proceso de pirolisis, para ello se utilizó un reactor de acero inoxidable cuadrado de 60X 60 cm una vez colocado en el reactor tiene el cual consistió en la carbonización de las cáscaras de naranja en un reactor se incrementó la temperatura con una velocidad de 50°C/ min hasta llegar a 450°C y el tiempo de residencia es de 1 hora, se deje enfriar / 24 horas y se lavaron con agua destilada para remover las cenizas y así se acondiciono el biocarbón de cáscara de naranja como se muestra en la tabla 17.

Tabla 17. Metodología para el acondicionamiento del biocarbón de cáscara de naranja.

FASE	MATERIALES	DESCRIPCION
Pirolisis	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Reactor de pirolisis ✓ Parrilla de calentamiento ✓ Sistema de enfriamiento ✓ Sistema de aislamiento 	Tratamiento térmico en ausencia de oxígeno de los residuos de naranja que generaran un biocarbón a 450°C /1h.

Lavado	Agua destilada	El biocarbón se debe someter a un lavado con agua destilada para eliminar residuos de después de la pirolisis
--------	----------------	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Fuente: (Creación propia)

II.1.2 Preparación y acondicionamiento de la cascara de naranja

Los residuos de la cáscara de naranja se recolectaron desde la fuente de generación, se les retiraron los gajos, se lavaron con agua destilada, después se deshidratación como se describe en la tabla 18 Metodología para el acondicionamiento de la cáscara de naranja.

Tabla 18. Metodología para el acondicionamiento de la cáscara de naranja.

FASE	MATERIALES	DESCRIPCION
Lavado	Agua destilada	La cascara de naranja se debe someter a un lavado con abundante agua destilada
Deshidratación	Estufa	Se debe someter a un secado continuo a las muestras a 60°C /24 horas

Fuente:(Creación propia)

II.1.3 Prepruebas para la remoción de colorantes.

Se realizaron prepruebas para confirmar si remueven las cascara de naranja y el biocarbón el colorante Azul de Metileno y se colocaron con las siguientes condiciones. Se prepararon diferentes tipos de condiciones en fase de pre pruebas para los residuos de cáscaras de naranja y el biocarbón de cáscaras de naranja como se muestra en la Tabla 19 Preparación de materiales en fase de pre pruebas.

Tabla 19. Preparación de materiales en fase de pre pruebas.

Preparación	Materiales	Descripción
Residuo de cáscara de naranja con gajos a temperatura ambiente	Residuos de cáscara de naranja, Agua destilada y solución de colorante.	Esta muestra se lavó con abundante con agua destilada y se puso en contacto con el colorante.
Residuo de cascara de naranja deshidratada	Residuos de cáscara de naranja deshidratada, agua destilada y solución de colorante.	Esta muestra se lavó con abundante con agua destilada y se puso en contacto con el colorante.
Biocarbón de residuos de cascaras de naranja	Biocarbón de cáscara de naranja, agua destilada y solución de colorante.	Esta muestra se lavó con abundante con agua destilada y se puso en contacto con el colorante

Fuente: (Creación propia)

Una vez realizadas las prepruebas se determinaron las condiciones de preparación del biocarbón y la cáscara de naranja deshidratada.

II.1.4 Parámetros de las cinéticas de sorción de los materiales.

Partiendo de los resultados obtenidos en las pre-pruebas se estableció la Metodología para cinéticas de absorción (ver Imagen 15).

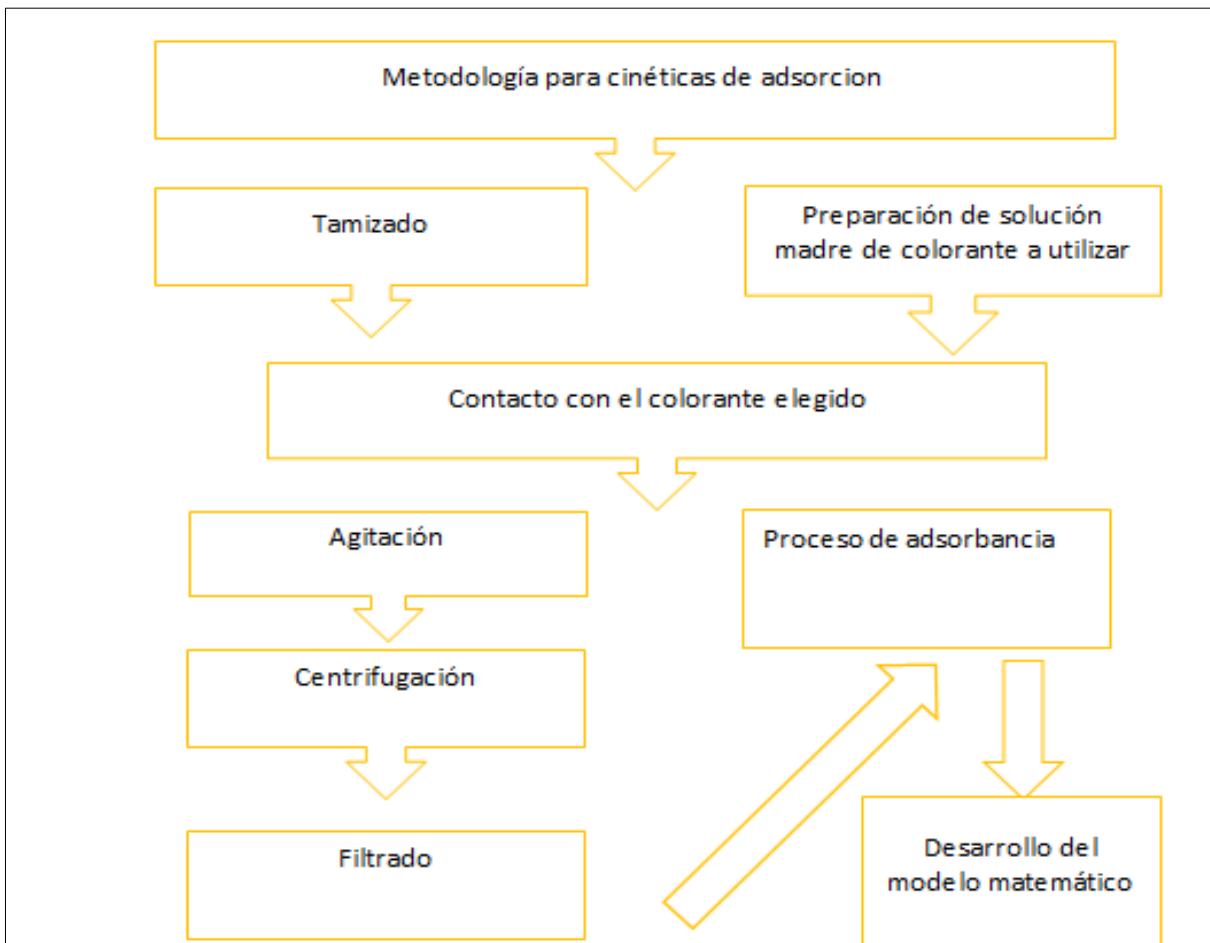


Imagen 15. Metodología para cinéticas de absorción. Fuente:(Creación propia)

En la Tabla 20 fases y metodología para cinéticas de absorción se explican con más detalle el desarrollo de cada uno de los pasos.

Tabla 20. Fases y metodología para cinéticas de absorción

Fase	Materiales	Descripción
Tamizado	Tamiz	Se utilizó un tamiz de doble base con un tamaño de malla en la parte superior de 1.0 mm y en la parte inferior un tamaño de 0.394 inches para separar y generar partículas más pequeñas y generar el biocarbón de los residuos de la cascara de naranja y el biocarbón pirolisado.
Preparación de solución madre de colorante a utilizar	Matraz volumétrico Piseta Agua destilada Probeta Matraz Erlenmeyer	Se preparó una solución madre de 80ppm para poder usar en cada una de las pruebas. Se designaron 10 lotes de cada uno de los biosorbentes., en total se realizaron 20 muestras de residuos de cascara de naranja como de biocarbón de residuos de naranja respectivamente.
Contacto con el colorante elegido	Vaso de precipitado de 150 ml Agua destilada	Se diluyo 0.1 g de residuo de cáscaras de naranja y de biocarbón en tamaño granulométrico en 25 ml de solución de colorante azul de metileno. Cada uno de los lotes mencionados antes se les asigno un tiempo de contacto que parte de 1 hora hasta 32 hora.

<p>Agitación</p>	<p>Vaso de precipitado 150 ml</p> <p>Agitador magnético</p> <p>Parrilla de agitación</p>	<p>Una vez que se cumplió el plazo de tiempo de contacto entre la cáscara de naranja o el biocarbón de naranja con el colorante de azul de metileno cada uno, los tubos se colocaron a una agitación constante a 375 rpm durante 30 min</p>
<p>Centrifugación</p>	<p>Centrifugadora</p>	<p>Después de la agitación se sometió a cada uno de los lotes de las muestras a centrifugar para sedimentar las muestras contemplando un tiempo de 25 minutos.</p>
<p>Decantado</p>	<p>Embudo</p>	<p>Las muestras sedimentadas se decantan para separar las partículas sólidas de las soluciones acuosas resultantes.</p> <p>Las soluciones acuosas se dejan en reposo durante 10 min.</p>
<p>Proceso de absorbancia</p>	<p>Espectrofotómetro UV-VIS</p>	<p>Se realizó una curva de calibración antes de medir la absorbancia de los colorantes al contacto con los biosorbentes</p> <p>Se tomó en cuenta para el espectro de absorción de azul de metileno una longitud de onda de 665 nm en base a referencias bibliográficas</p> <p>El proceso de espectrofotometría UV-VIS consistió básicamente en analizar cada uno de los lotes mencionados anteriormente de las cáscaras de naranja y de biocarbón.</p>

Análisis de datos	Se hacen los ajustes a los modelos matemático de las cinéticas de sorción	En base a las adecuaciones del experimento se adecuo un modelo matemático que permita medir la absorbancia de los materiales tratado.
-------------------	---------------------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Fuente (Creación propia)

En las imágenes 16 y 17 se secuencia por pasos la metodología de las cinéticas de remoción.

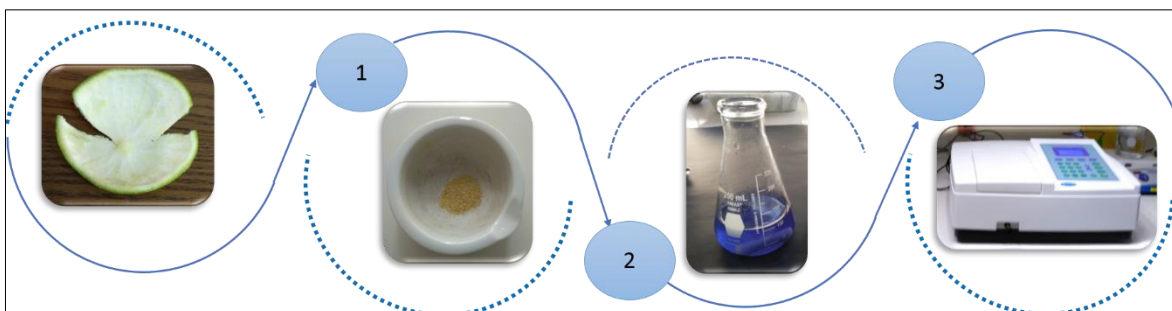


Imagen 16. Esquema de proceso de preparación de cáscara de naranja. Fuente (Creación propia)

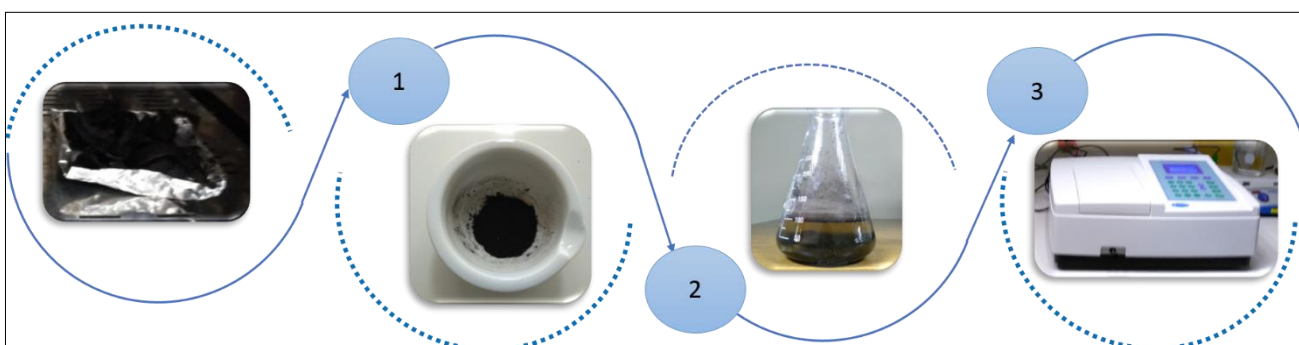


Imagen 17. Esquema de proceso de preparación de pirólisis de cáscara de naranja. Fuente (Creación propia)

En la tabla 21, se describe los equipos, reactivos y parámetros que se utilizaron en esta metodología

Tabla 21 Parámetros de metodología

Reactivos	Equipos
Solución estándar de colorante	Espectrofotómetro UV-VIS
Solución madre de colorantes.	Balanza analítica.
Agua destilada	Centrifuga

Fuente: (Creación propia)

En la tabla 22, se establecen los parámetros de las cinéticas de sorción las cuales nos permite evaluar el tiempo mínimo en que el equilibrio de adsorción es alcanzado.

Tabla 22. Reactivos y equipos

Parámetros	Condición
Selección de tamaño	Polvo
Temperatura	25°C

Tiempo de contacto	1,2,4,6,8,10,24,28,30 y 32 Horas
Solución inicial	80 ppm
Agitación	275 rpm /30 minutos
Masa	100mg
Volumen	10ml

Fuente:(Creación propia)

Se realizó el cálculo para las partes por millón de los colorantes y se implementaron las siguientes fórmulas para su cálculo en la solución.

Ecuación 3- Concentración en partes por millón

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

Y se despeja

$$V_1 = \frac{(C_2)(V_2)}{C_1}$$

Dónde:

$V_1 = \text{Volumen inicial}$

$V_2 = \text{Volumen final}$

$C_1 = \text{concentracion inicial}$

$C_2 = \text{concentracion final}$

Una vez obtenidas las concentraciones se hace la modelación de los datos a los diferentes modelos de cinéticas de sorción de la tabla 16, donde se mencionan los modelos a los cuales se hicieron los ajustes.

Capítulo III. Resultados y discusiones

III.1 Resultados e interpretación



Se prepararon biosorbentes a partir de las cascaras de naranja, utilizando diferentes tratamientos como pretratamiento. Los biosorbentes fueron preparados de acuerdo con los siguientes parámetros de operación presentados en las imágenes 12,13,14 con la finalidad de evaluar de qué manera influyen estos parámetros en la activación de las cascaras.

A continuación se presenta los resultados obtenidos de la parte experimental por medio de la interpretación reflejada en cada uno de los modelos y los biosorbentes utilizados en esta metodología, todo esto con la finalidad de obtener el tamaño de partícula más eficiente y que fuera en relación con la remoción deseada, para empezar con la selección del tamaño más conveniente se inició tomando como base el cortar las cascaras de naranja en tamaños diferentes que parten de los 2.0 y 3.0 cm, con esta selección de tamaño inicial se comprueba que su tamaño debería de ser menor (granulométrico) para asegurar una mayor área de transferencia de masa en contacto con el colorante.

III.1.1.2. Interpretación de resultados de biocarbón a partir de residuos de cascaras de naranja

A continuación, se describen los cambios que tiene la cascara de naranja sometida al proceso de deshidratación como se muestra en la tabla 23, inicialmente tenemos cascara de color amarilla limón con interior blanco, la cual fue cortada y sometida a una temperatura inicial de 60°C/ durante 24 horas obteniendo con ello las características físicas que se aprecian en la tabla 23.

Tabla 23 Deshidratación de cascaras de naranja

Antes de tratamiento	Después del tratamiento
	

Fuente:(Creación propia)

Una vez que realizo este tratamiento térmico a la cascara de naranja se prepararon las soluciones de azul de metileno (1,3,5,10,15,20,30,40,50,60,70,80) para realizar la curva de calibración considerando un volumen de aforo de 25 ml y una concentración inicial de 80mg/l, una vez preparadas se analizan en un Espectrofotómetro UV-Vis.

A continuación, se presenta la curva de calibración del Azul de Metileno obtenida en UV- Vis (Figura 1), los datos obtenidos tiene un comportamiento lineal que se describe con la siguiente ecuación matemática ($y=0.30127x+0.0126$) y presenta un coeficiente de correlación de $R=0.9936$, el cual es muy cercano a la unidad lo que valida nuestra curva (anexo 1, datos de la curva).

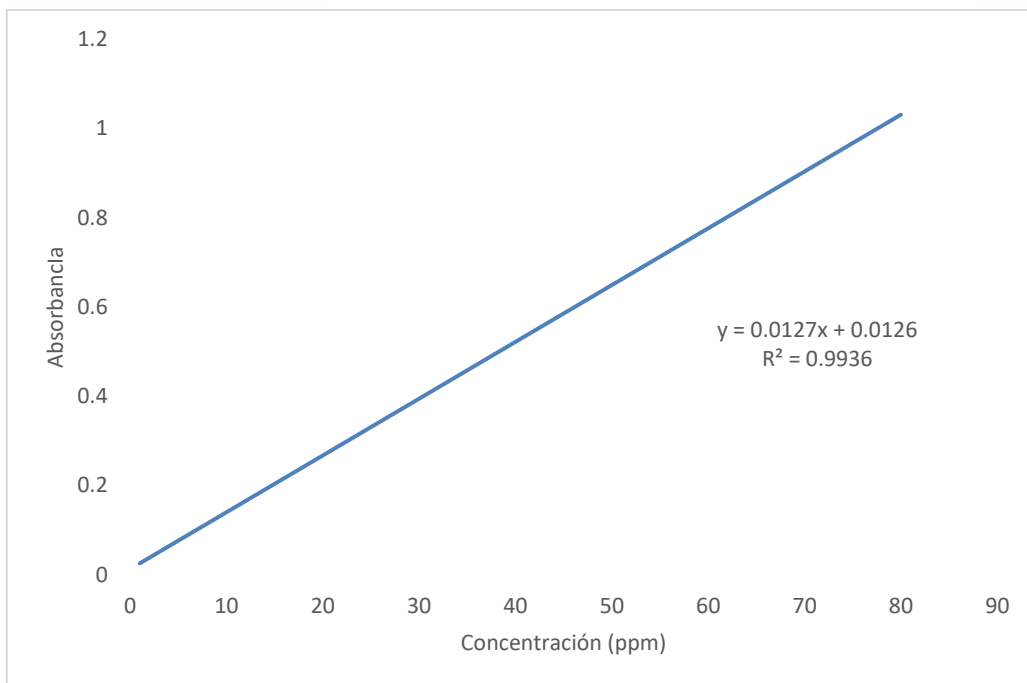


Figura 1. Curvas de calibración del colorante Azul de Metileno. Fuente: (Creación propia)

Una vez realizada la curva de calibración, se realizan las cinética de sorción de la cascara de naranja donde se coloca en contacto el materia las casaras de naranja deshidratada con las solución inicial de 80ppm a diferentes tiempos (1,2,4,6,8,10,24,28,30,32 horas) derivado de ello, en la tabla 24, se muestran las concentraciones finales obtenidas del contacto con los residuos de cascara de naranja, con una solución colorida de Azul de metileno en función a la absorbancia obtenida y la curva de calibración (ver figura 1).

Tabla 24. Concentraciones finales con diferentes tiempos de contacto entre el azul de metileno y las cascara de naranja a temperatura ambiente

Tiempo (horas)	Absorbancia	Ct(mg/l)
1	0.012	0.00
2	0.037	1.92
4	0.065	4.13
6	0.132	9.40
8	0.197	14.52
10	0.272	20.43
24	0.467	35.78
28	0.518	39.80

30	0.639	49.32
32	0.788	61.06

Fuente: (Creación propia)

En la tabla anterior se muestra como aumenta la concentración final (CT) en medida en el que el tiempo de contacto aumenta arrojando una concentración total de 61.06 mg/l en 32 hrs de contacto correspondiente a su grado de absorción.

III.1.1.3. Determinación por medio de porcentaje de concentración para biocarbón a partir de residuos de cascaras de naranja

Una vez que se obtuvo la concentración final en cada experimento, se determinó el porcentaje de remoción del color en base la ecuación 2 (Metcalf & Eddy.et.al., 2014).

$$\text{Porcentaje de remocion} = (c_o - c_f) * 100$$

Donde:

Co: Concentración inicial(mg/L)

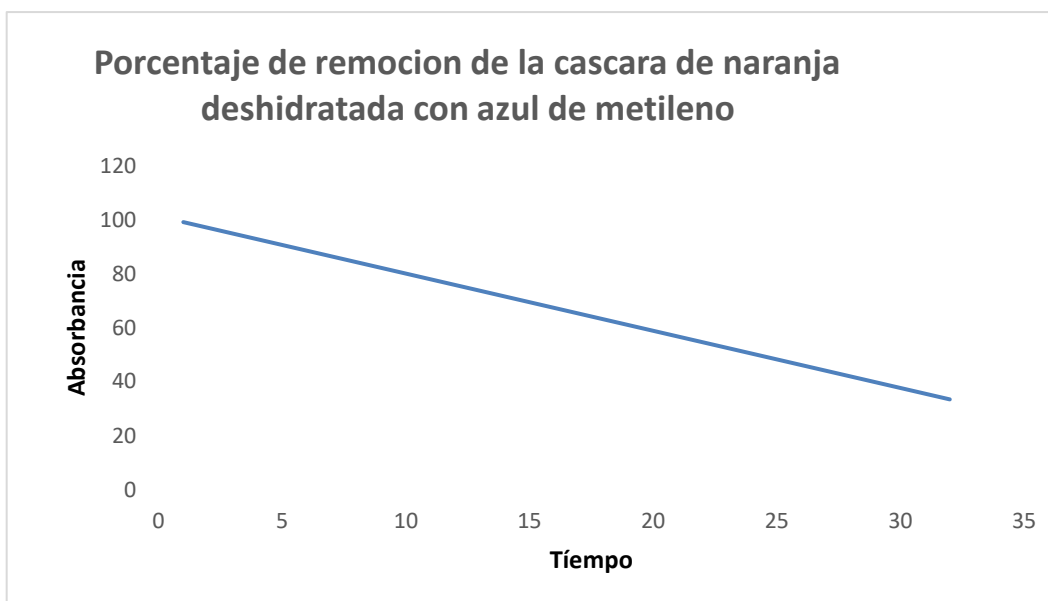
Cf: Concentración final (mg/L)

Porcentaje de remoción: Estimación de absorbancia en el medio (mg/L)

En la tabla 25, se observan los porcentajes de remoción obtenidos con los residuos de naranja y el colorante azul de metileno y la relación con el tiempo de contacto y el equilibrio que alcanza a partir de cascara de naranja deshidratada.

Tabla 25 Determinación de la capacidad de adsorción de la cascara de naranja con el azul de metileno en diferentes tiempos

TIEMPO(Horas)	Co (mg/L)	CT (mg/l)	PORCENTAJE DE REMOCION
1	80	0.00	100
2	80	1.92	97.6
4	80	4.13	94.8
6	80	9.40	88.2
8	80	14.52	81.9
10	80	20.43	74.5
24	80	35.78	55.3
28	80	39.80	50.3
30	80	49.32	38.3
32	80	61.06	23.7



Fuente: (Creación propia) Figura 2 Porcentaje de remoción de la cascara de naranja deshidratada con Azul de metileno Fuente: (Creación propia)

En la figura 2, el comportamiento que muestra es la disminución del proceso de remoción, es decir que el material sorbente se satura y después de un tiempo ya no remueve el azul de metileno. Este material biosorbente no presenta absorción o es nula. El intervalo de 10 a 25 hrs la absorbancia y el porcentaje de remoción empiezan a descender paulatinamente, es decir, el material se satura y pierde su capacidad de remoción.

III.1.1.4. Capacidad de absorción al tiempo de contacto del biocarbón a partir de cascaras de naranja.

Con la finalidad de poder representar la capacidad de absorción de las cascaras de naranja en función al método de preparación para este biosorbente se realiza el análisis mediante la determinación de Q_t referenciada en la ecuación 1.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)v}{M}$$

Donde:

C₀: Concentración inicial(mg/L)

C_t: Concentración final (mg/L)

V: Volumen(L)

M: Masa(g)

q_t: Capacidad de absorción al tiempo (t(mg/g)).

En la tabla 26, se muestra la capacidad de absorción representada por la cascara de naranja deshidratada que muestra la difusión intraparticular en diferentes tiempos de contacto (1,2, 4, 6, 8, 10, 24, 28, 30 ,32) Cortez-Martinez (2007) en los cuales se muestra la difusión del colorante en la capa externa obteniendo los siguientes datos;

Tabla 26 Capacidad de sorción de los residuos de cascara de naranja.

TIEMPO	Ct (mg/l)	Qt (mg/l)
1	0.00	8.00
2	1.92	7.81
4	4.13	7.59
6	9.40	7.06
8	14.52	6.55
10	20.43	5.96
24	35.78	4.42
28	39.80	4.02
30	49.32	3.07
32	61.06	1.89

Fuente: (creación propia)

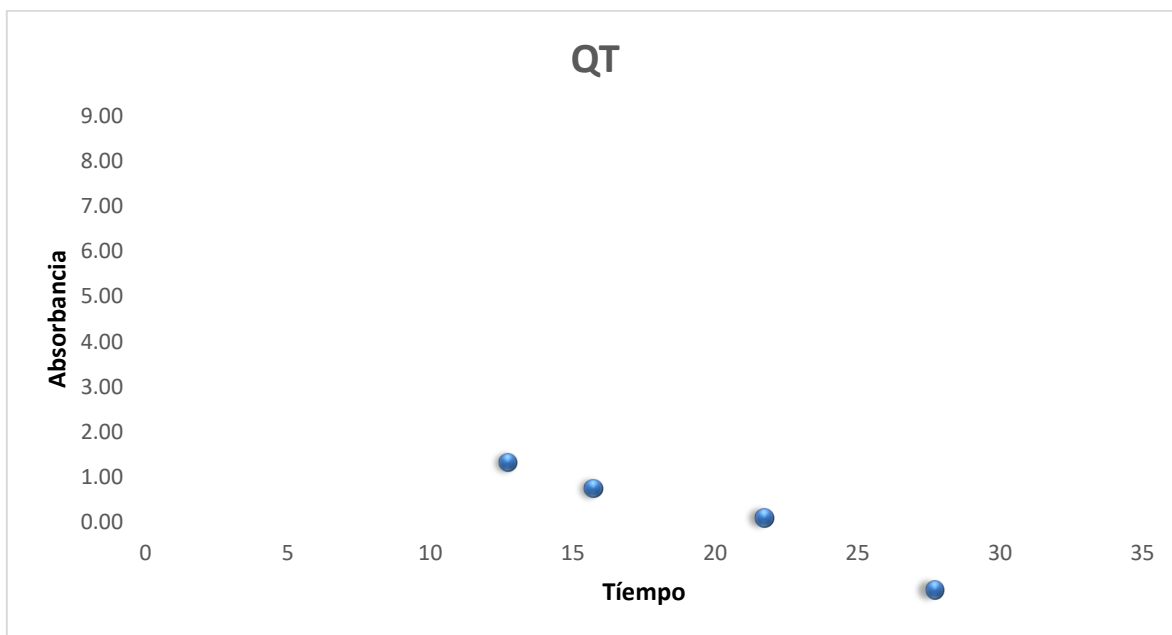


Figura 3: Capacidad de absorción. Fuente: (Creación propia)

De acuerdo a la información recabada mediante el modelo de Qt se puede apreciar que al preparar el biosorbente a partir de las cascara de naranja sin algún proceso

previo como es la pirolisis, los sitios activos del material alcanzan un total de concentración final 61.06 mg/l obteniendo como capacidad de sorción a las 32 horas de contacto una sorción de 1.89 mg/l, lo cual se puede interpretar de forma que el material a medida que el contacto abarca más tiempo, los sitios activos empiezan a generar más remoción del colorante azul de metileno alcanzando un factor de R2 de 0.9645, lo cual puede ser interpretado de forma que el material presenta más sitios activos de los que se pensaba en un inicio, ya que por el método de preparación se realizó un pre lavado con abundante agua y posteriormente se generó un tratamiento por medio de deshidratación a 60° C el cual generara una decoloración de las cascaras de naranja y esto permite la extracción de moléculas orgánicas pequeñas lo cual permite una mejor ampliación de los sitios activos de las cascaras de naranja.

El estudio de la cinética de absorción permite estudiar la velocidad a la que los contaminantes son retirados del medio acuoso, todo esto sirve para conocer el mecanismo que controla el proceso y es fundamental para seleccionar las condiciones óptimas de operación del diseño para el tratamiento de efluentes (Ho et al.,2001; King et al.,2007).

Con los datos obtenidos se realizó el ajuste para diferentes modelos matemáticos para esta metodología se utilizaron los siguientes modelos matemáticos.

A continuación, se presentan los resultados de cada uno de los materiales describiendo los ajustes (HO), los modelos restantes se pueden visualizar en el anexo C y D respectivamente.

III.1.1.5. Determinación por medio del modelo matemático (Ho)

Las cinéticas de absorción de las cascaras de naranja se muestran en la tabla 27 y la figura 4, muestran los resultados obtenidos para el modelo Ho el que alcanzó una

remoción importante del colorante azul de metileno. Los datos muestran que mientras se genere un mayor tiempo de contacto entre el adsorbente (cáscaras de naranja) y el colorante, siguiendo las condiciones experimentales propuestas en la Imagen 15 se logra alcanzar una remoción de 0.86% en un tiempo de contacto de 32 horas.

Por otra parte la temperatura como un factor constante en el proceso de experimentación nos hace notar que la remoción aumenta a medida que se llega a un límite mayor del tiempo de contacto entre los 2 materiales y ya no genera una notoria remoción a comparación como se ve en las primeras horas de contacto esto nos podría indicar que la solución madre se podría estar evaporando a medida de que incrementa la temperatura y el tiempo de contacto generando que los sitios activos como la pectina estén generando una apertura más amplia de sus poros y permita absorber más la solución madre de azul de metileno y con ello generando una mejor remoción.

Ecuación 4 Modelo de Ho

$$Ho_t = \frac{t}{qt}$$

Donde:

T: Tiempo propuesto(hrs)

Ho: Absorbancia en los sitios activos

Qt: Capacidad de absorción al tiempo t(mg/g)

Estos resultados nos describen una relación exponencial entre el tiempo de tratamiento y el incremento de los sitios activos la de cascara de naranja (pectina y lignina) con lo que comprueba que la cáscara de naranja presenta una adsorción

por sitios activos como se representa en la tabla 13, ya que genera un acoplamiento o interacción iónica que da como resultado la remoción del colorante azul de metileno.

Tabla 27. Cinéticas de remoción de los residuos de cáscaras de naranja modelo Ho.

Porcentaje de Remoción de Ho	
Tiempo (horas) (x)	Concentración (y)
1	2.68
2	5.36
4	10.73
6	16.11
8	21.52
10	26.94
24	64.94
28	75.84
30	81.45
32	87.30

Fuente:(Creación propia)

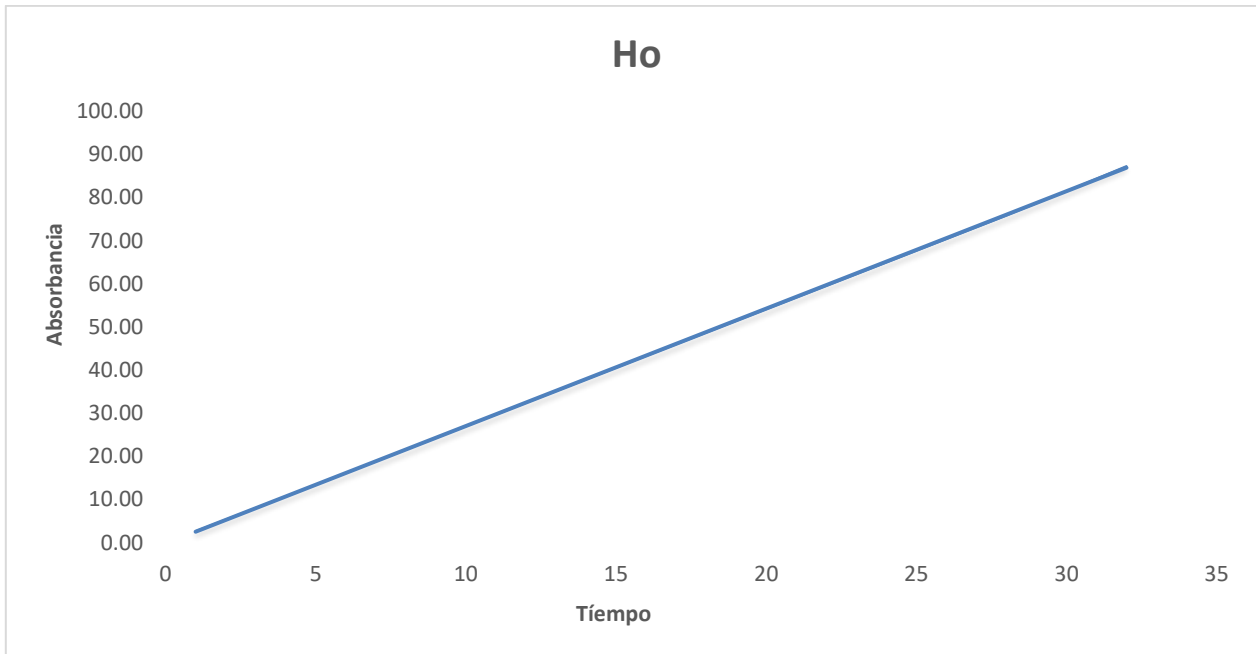


Figura 4. Modelo Ho cáscaras de naranja. Fuente:(Creación propia)

III. 1.2. Resultados de la cinética de remoción de los residuos de cáscaras de naranja con un pretratamiento mediante pirolisis.

A continuación, se describen los cambios que tiene la cascara de naranja sometida al proceso de pirolisis como se muestra en la tabla 28

Tabla 28 Pirolisis a partir de cascaras de naranja

Antes de tratamiento	Después del tratamiento
	

Fuente:(Creación propia)

Inicialmente tenemos cascara de color amarilla limón con interior blanco sin gajos, la cual fue cortada y sometida a una temperatura inicial de 50°C/ min hasta llegar a 450°C en un reactor de acero inoxidable al terminar con la fase de tratamiento por temperatura el material se saca del reactor y se enfría durante 1 hora obteniendo con ello, las características físicas que se aprecian en la tabla 28.

Para la determinación de las cinéticas de sorción se utiliza los mismos parámetros de la curva de calibración mencionada en la cinética de remoción de biocarbón a partir de cascaras de naranja considerando una solución inicial de 80ppm a diferentes tiempos (1,2,4,6,8,10,24,28,30,32 horas) de contacto.

Tabla 29 Concentraciones finales con diferentes tiempos de contacto entre el azul de metileno y las biocarbón a partir de cascara de naranja a temperatura ambiente

Tiempo(horas)	Absorbancia	ct (mg/l)
1	0.05	2.94
2	0.07	4.52
4	0.07	4.52
6	0.13	9.24
8	0.13	9.24
10	0.16	11.61
24	0.25	18.69
28	0.34	25.78
30	0.42	32.08
32	0.52	39.95

Fuente:(Creación propia)

En la tabla anterior se visualiza la concentración total que se obtiene al contacto del colorante azul de metileno con biocarbón a partir de cascara de naranja, a partir de la 2,4,6 y 8 hrs de contacto el biocarbón presenta un tiempo de equilibrio de biosorción de azul de metileno Cobos-García R., et al. (2009), cabe aclarar que este tiempo de equilibrio parte de una inmovilización de la biomasa derivada de una fase del pretratamiento donde la biomasa queda atrapada, esto hace menos rápido el proceso de absorción, con lo que se obtiene una concentración final de CT= 39.95 en 32hrs de contacto.

III.1.2.1. Determinación por medio de porcentaje de concentración para biocarbón a partir de residuos de cascaras de naranja

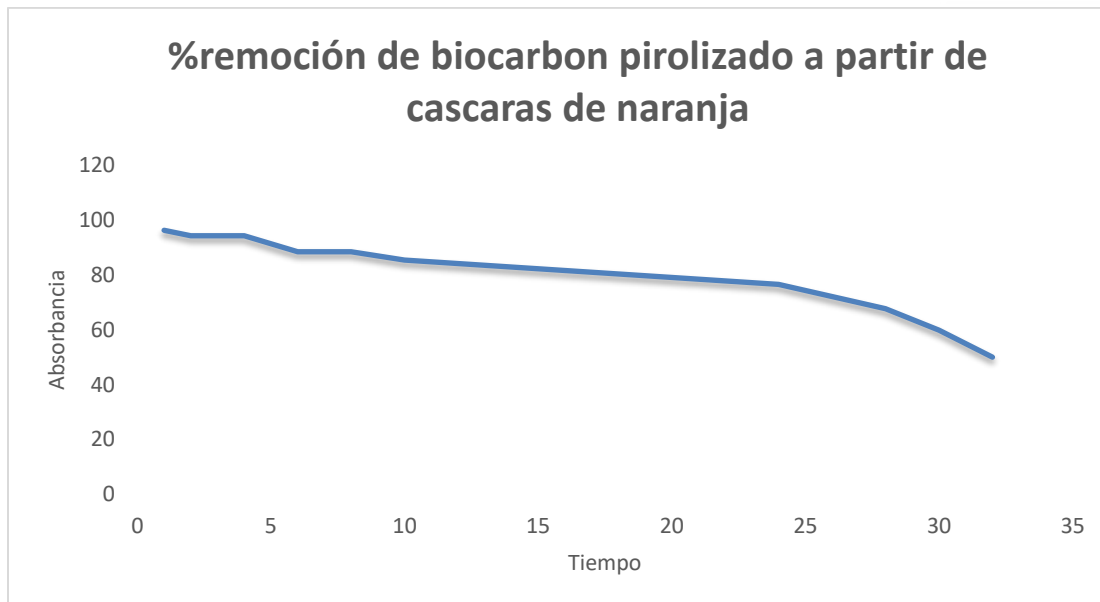
Después de obtener la CT del biocarbón pirolisado a partir de las cascaras de naranja, se calculó por medio de la “*ecuación 1 porcentaje de remoción*” la mejor concentración en un tiempo previsto para generar la mejor remoción del colorante azul de metileno en base la ecuación 2

$$\text{Porcentaje de remoción} = (c_o - c_f) * 100$$

Tabla 30. Porcentaje de remoción a partir de biocarbón de cascaras de naranja

TIEMPO (Horas)	Co (mg/l)	CT (mg/l)	PORCENTAJE DE REMOCION
1	80	7.7	96
2	80	7.5	94
4	80	7.5	94
6	80	7.1	88
8	80	7.1	88
10	80	6.8	85
24	80	6.1	77
28	80	5.4	68
30	80	4.8	60
32	80	4.0	50

Fuente:(Creación propia)



Fuente:(Creación propia) Figura 5. Porcentaje de remoción de biocarbón pirolizado a partir de cascaras de naranja.

Los resultados que arrojan estas muestras son de gran importancia y efectividad, ya que la muestra de biocarbón pirolizado al contacto con el colorante azul de metileno presenta una afinidad que se muestra al contacto, el resultando al pasar las 32 hrs es un 50% de remoción, lo cual indica que su tiempo de contacto puede ser mayor al propuesto ya que aún no presenta una saturación en sus sitios activos, esto puede deberse al pretratamiento que recibió antes del contacto ya que se pudo eliminar nutrientes que dejaron espacios en cada una de las partículas, todo esto puede notarse en su absorción ya que en tiempos como 2,4,6,8 horas presenta una absorbancia que se mantiene constante y con ello su absorbancia se puede incrementar en más tiempo de contacto.

III.1.2.2. Capacidad de absorción al tiempo de contacto del biocarbón pirolizado a partir de cascaras de naranja.

Para poder cuantificar la cantidad del material absorbido por medio del biocarbón pirolizado a partir de cascaras de naranja, se debe de relacionar con el área disponible que existe para la absorción, en la tabla 31 se presentan los resultados obtenidos por la interpretación a partir de la ecuación 1

$$q_t = \frac{(C_o - C_t)v}{M}$$

Tabla 31. Capacidad de absorción del biocarbón pirolizado a partir de residuos de cascaras de naranja

Tiempo (horas)	CF (mg/l)	QT (mg/l)
1	0	8.00
2	1.92	7.81
4	4.13	7.59
6	9.40	7.06
8	14.52	6.55
10	20.43	5.96
24	35.78	4.42
28	39.80	4.02
30	49.32	3.07
32	61.06	1.89

Fuente:(Creación propia)

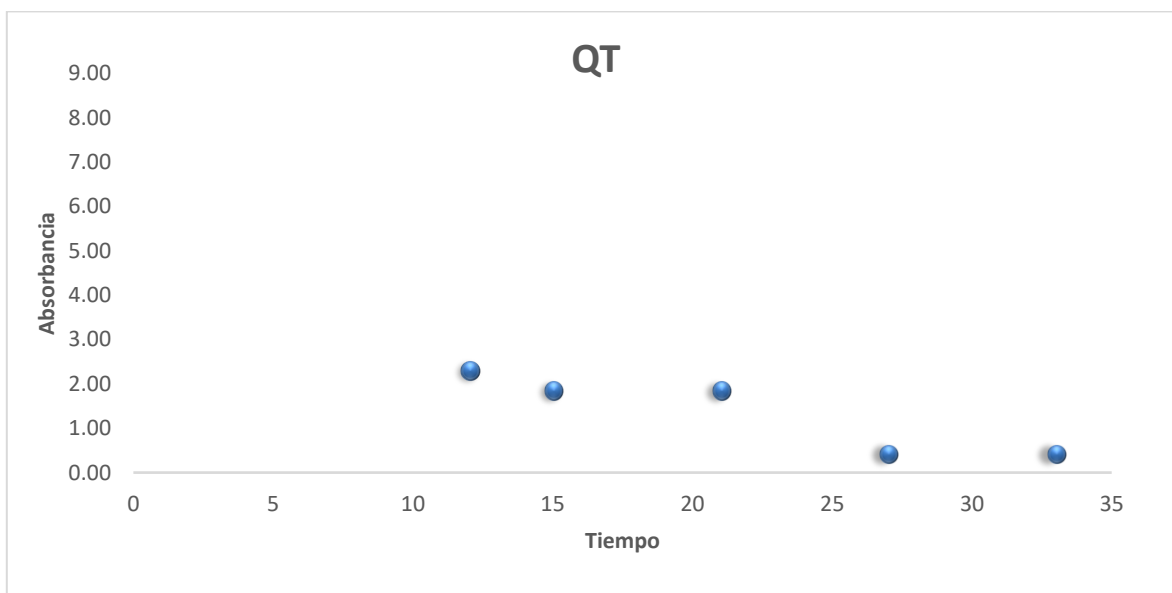


Figura 6. Capacidad de absorción del biocarbón pirolizado a partir de residuos de cascaras de naranja. Fuente:(Creación propia)

El efecto de la cantidad absorbida por parte del biocarbón pirolizado muestran un rango de concentración inicial de 80 ppm se presentan una absorción mayor al utilizar mayor cantidad de biocarbón pirolizado ya que los sitios activos con los que están en contacto evidencian un cambio en la tonalidad de color observada en el espectrofotómetro UV-VIS alcanzando una capacidad de absorción total de 1.89 mg/l en 32 horas de contacto.

En la figura 6, se muestran la interacción entre el colorante azul de metileno y el biocarbón pirolizado, se muestra una capacidad de absorción eficiente las primeras 10 horas de contacto teniendo como valor base un 5.96 mg/l de colorante absorbido en el medio, después de las 24 hrs de contacto este valor empieza a descender significativamente, todo esto puede radicar en la disminución del porcentaje de remoción, en general se observa por que la variable no es la cantidad de material

de biosorbente que se mezcla con el colorante azul de metileno, sino que es el tipo de tratamiento que se realiza para poder obtener sitios activos los cuales realizan la función de absorber la cantidad de colorante en un periodo de tiempo estimado.

III.1.2.4. Modelación de la adsorción a partir de H_0 para residuos de biocarbón pirolizado a partir de residuos de cascaras de naranja

El proceso de absorción que se muestra en la Tabla 32. Modelación de la absorción a partir de H_0 para el biocarbón pirolizado a partir de residuos de cascaras de naranja representa la cantidad de material absorbido y su concentración inicial de 80 ppm representado en función a la ecuación número 4.

$$H_{0t} = \frac{t}{qt}$$

Tabla 32. Modelo de H_0 a partir de biocarbón pirolizado de residuos de cascaras de naranja

Porcentaje de Remoción de H_0	
Tiempo (horas) (x)	Concentración (y)
1	0.13
2	0.26
4	0.53
6	0.85
8	1.13
10	1.46
24	3.91
28	5.16
30	6.26
32	7.99

Fuente:(Creación propia)

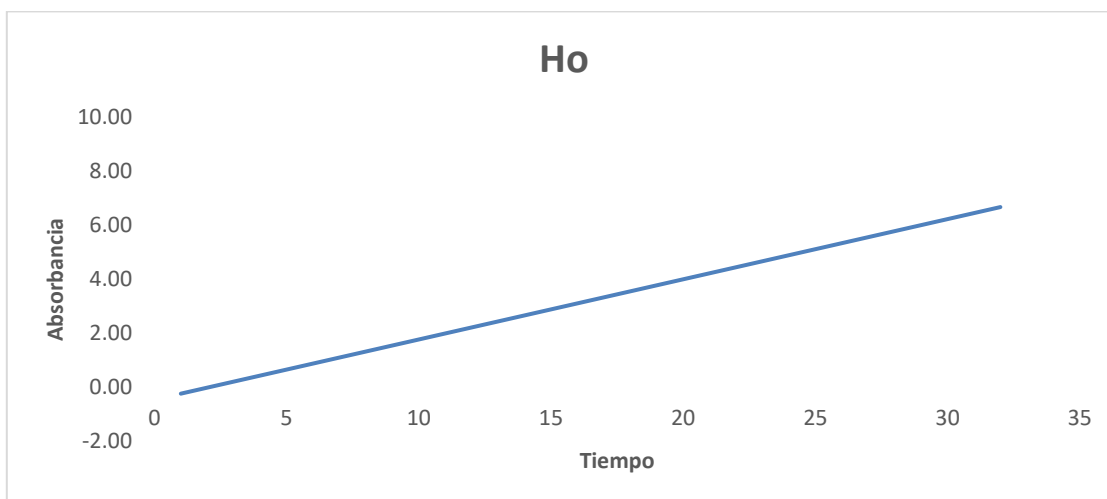


Figura 7. Capacidad de absorción del biocarbón pirolizado a partir de residuos de cascaras de naranja. Fuente:(Creación propia)

En la figura 7, se muestran los datos modelados por medio de la ecuación de Ho (ecuación 3). La ecuación muestra la remoción que se concentra en los sitios activos este comportamiento va relacionado a velocidades de remoción en el tiempo propuesto de 32 horas de contacto dando como resultado una absorción de 7.99 g/mg , cuando en el proceso de remoción de colorantes se entiende que la absorción se está llevando a cabo a partir de diferentes capas los cuales filtran el colorante (Azul de metileno) por los sitios activos que se impregnan del colorante se reflejado en parámetros similares como los mostrados en la figura 7 los cuales pueden surgir por el tipo de pretratamiento previo que recibió el material.

Las pruebas mostradas reflejan un nivel de concentración mínimo de 0.13 m/mg en 1 hora de contacto en el cual pasadas las 24 horas de contacto llega a obtener una concentración más amplia en su biomasa de 5.16 m/mg y así aumentando exponencialmente hasta llegara a las 32 horas de contacto, este tipo de modelo favorece la rapidez de absorción (Almageur- Cantú, et al., 2008) de colorante azul

de metileno permeando o difundiendo la concentración del colorante en la biomasa para una mejor absorción en el medio.

III.4 Comparación de capacidades de adsorción para diferentes tipos de biosorbentes de bajo costo estudiados.

El uso de adsorbentes no convencionales de bajo costo para la remoción de colorantes ha sido ampliamente estudiado en años recientes. Crini, (2006) ha realizado una recopilación de los resultados hasta ahora publicados. De esta recopilación, los adsorbentes que nos resultan de interés son aquellos que provienen de desechos agroindustriales ya que la mayoría de estos materiales contienen compuestos orgánicos como la pectina, lignina, celulosa y hemicelulosa, por lo que se pueden comparar con los biosorbentes que se han preparado en este estudio a partir de cáscaras de naranja.

Una recopilación de las capacidades de adsorción obtenidas para este tipo de adsorbentes en la remoción de colorantes orgánicos se presenta en la Tabla 33

La medula de coco es el que presenta mayores capacidades de adsorción seguido por lodos de hidróxidos metálicos, para los cuales Nepradit y col., (2003) reportan la adsorción de diferentes colorantes azules básicos los cuales presentan gran semejanza con el colorante de origen sintético. Los valores de capacidad de adsorción para estos colorantes se encuentran en el rango de 48.31 a 62.5 mg/g.

Se puede apreciar que el biosorbente a partir de cáscaras de naranja, preparado en este estudio, obtiene capacidades de adsorción similares para el Azul básico 9.

Las capacidades de adsorción para los biosorbentes a partir de cáscaras de naranja se encuentran en el rango de 14.3 – 20.5 mg/g basándonos en valores y resultados

obtenidos por Annadurai y col., (2002) los cuales reportan una metodología similar a la de esta investigación preparadas a partir de lavados y secados con temperatura y con variantes de esta. Podemos concluir que estos incrementos en la capacidad de absorción son debido al tipo de preparación que recibió el material. Por tal razón se considera que el empleo de pre-tratamiento mediante tecnología como la pirolisis es de gran importancia debido a que podría beneficiar los posteriores tratamientos químicos empleados durante la preparación del biosorbente a partir de cáscaras de naranja que fue aquel que presento una gran capacidad de adsorción.

Tabla 33. Comparación para diferentes tipos de biosorbentes.

Biosorbente	Colorante	qm_{max} (mg/g)	Referencia
Medula de coco	Azul básico 9	120.43	Namasivayam y col., 2001
Cáscara de plátano	Azul básico 9	20.8	Annadurai y col., 2002
Cáscara de plátano	Violeta básico 10	20.6	Annadurai y col., 2002
Cáscara de naranja	Anaranjado de metilo	20.5	Annadurai y col., 2002
Medula de bagazo egipcio	Rojo acido 114	20	Chen y col., 2001

Cáscara de naranja	Violeta ácido	19.88	Sivaraj y col., 2001
Cáscara de naranja	Azul básico 9	18.6	Annadurai y col., 2002
Médula de bagazo egipcio	Azul ácido 25	17.5	Chen y col., 2001
Médula de bagazo egipcio	Azul ácido 25	14.4	Ho & McKay 2003
Cáscara de naranja	Violeta básico 10	14.3	Annadurai y col., 2002

Fuente: (Creación propia).

El empleo de pirolisis como pre-tratamiento logra modificaciones en la micro y macroestructura de las cáscaras de naranja debido a la expansión de la materia. Como se reporta en las investigaciones de Annadurai et al., 2002 el posterior tratamiento con NaOH se ve beneficiado con estas modificaciones ya que las soluciones empleadas durante su preparación pueden difundirse con mayor facilidad en la estructura de la cáscara modificada con pirolisis previa.

Un ejemplo de lo anterior se puede observar al momento de la medición en el espectrofotómetro UV-VIS ya que estas soluciones logran una mayor impregnación en el material debido a que se difunden con mayor facilidad en la estructura

modificada con pirolisis, pero sin dejar de lado la cáscara de naranja ya que en ella se puede medir con mayor exactitud, la remoción de pigmentos y este efecto se puede apreciar en una mejor decoloración del material. Confiriéndole al biosorbente propiedades adsorbentes que se ven reflejadas en mayores capacidades de absorción del colorante Azul de Metileno.

Por otro lado, se puede observar que la capacidad de absorción de los biosorbentes se encuentra también en función del grado de complejidad estructural de la molécula del colorante. Así pues, para colorantes con menor peso molecular se obtienen mejores capacidades de absorción, como es el caso del Azul básico 9 (Azul de metileno) que tiene una masa molar de 319.85 g/mol. De los resultados presentados en la Tabla 33, el colorante Rojo Reactivo 272 es de uno de los colorantes que presenta mayor peso molecular (1008.92 g/mol) y por tanto mayor dificultad para su retiro mediante biosorción. A pesar de esto los biosorbentes preparados en este estudio obtienen buenas capacidades de absorción lo cual convierte a las cáscaras de naranja preparadas mediante pirolisis y tratamientos térmicos se observan como biosorbentes prometedores para el retiro de colorantes.

Capítulo IV Conclusiones

IV.1 Conclusiones generales.

1-.No existen diferencias significativas en la remoción del color al variar las condiciones de pH, temperatura en un dado tiempo solo se tienen que mantener en un estado constante para evitar que el material se descomponga.

2-.La remoción es significativa (0.85 %) del biocarbón pirolizado cuando se deja en contacto con la malla de 1.0mm del composito y con ello se obtiene una remoción parcial total de colorante azul de metileno solo que se debe de considerar que el material en esa condición es un poco difícil de sedimentar.

3-.Para los residuos de cáscaras de naranja la máxima eficiencia en 32 hrs es del 0.86 % en partículas del composito 1.0mm y no presenta el mismo problema que el biocarbón pirolizado al momento de sedimentar.

4-.A mayor tamaño de partícula del composito ya sea en el caso de los dos materiales tratados disminuye la eficiencia de remoción.

5-.El biocarbón pirolizado y residuos de cáscaras de naranja puede utilizarse en condiciones de pH neutro con un porcentaje de remoción de Azul de Metileno de 0.85 % y del 0.86 % respectivamente.

6-.Las pre pruebas de los materiales base residuos de cáscara de naranja y biocarbón de residuos de cáscaras de naranja en contacto con el colorante Azul de metileno no obtienen un nivel de remoción alto por ende se recomienda la reducción de tamaño a un nivel granulométrico.

7. Las isotermas de remoción del sistema de los dos materiales son descritos por el modelo Ho.

8-.Las condiciones para la remoción total de una muestra sintética de 10mg/L de azul de metileno en columna con el residuo de cáscaras de naranja es con un tiempo de contacto de 28 horas y un tamaño de partícula del soporte de 10mm alcanza su máximo porcentaje de remocion .80%.

9-.Las condiciones para la remoción total de una muestra sintética de 10mg/L de azul de metileno en columna con el biocarbón pirolizado es con un tiempo de contacto de 30 horas y un tamaño de partícula del soporte de 10mm alcanzan el máximo porcentaje de remoción 90%.

IV.2 Recomendaciones

Existen aún muchas áreas de oportunidad en el estudio de adsorción de colorantes utilizando cáscaras de naranja como biosorbente, por lo que se sugiere lo siguiente:

Complementar la caracterización de los biosorbentes preparados mediante la determinación del área superficial específica, para así poder diferenciar y ubicar mejor si la adsorción se genera por medio de una monocapa-multicapa. (Método BET)

Estudiar la cinética de adsorción de compuestos orgánicos, colorante Azul de Metileno y fenol, con la finalidad de confirmar el tipo de mecanismo de adsorción.

Estudiar el efecto del tamaño de partícula y cantidad del biosorbente empleado en los estudios de adsorción.

Realizar estudios de pzc (parámetros de cara nula)para determinar mejor la capacidad del material biosorbente sin cambiar su capacidad de adsorción.

Referencias Bibliográficas

1. Netzahuatl Muñoz, A. R.; Cristiani Urbina, M. C.; Cristiani Urbinal, E. Uso de la semilla de mango variedad haden para la remoción de cromo hexavalente de soluciones acuosas, (2016), Revista Cubana de Química, vol. XXI, país cuba
2. Cinthia V. Chaparro, Rafael Cabanzo, Enrique Mejía Ospino, Estudio de la adsorción de azul de metileno sobre óxido de grafeno, (2015), Edición especial artículos cortos, país Colombia.
3. Viviana Liseth Urrego Durango 1, Paula Andrea Vásquez-Noreña 2, Rolando Barrera Zapata, Uso de cáscara de piña como adsorbente de rojo 40 (típico de la industria alimentaria) Artículo · June 2018, país Colombia.
4. Candelaria Tejada Tovar, Edgar Quiñones Bolaños, Lesly Tejada Benítez, Wilfredo Marimón Bolívar, Absorción de Cromo Hexavalente en soluciones acuosas por cáscaras de naranja (*Citrus sinensis*), Enero - Junio de 2015. Vol.10, No.1, país Colombia Vargas Rodríguez, M.; Cabañas Vargas, D; Gamboa Marrufo, M.; Domínguez Benetton, Evaluación del proceso de biosorción con cáscaras de naranja para la eliminación del colorante comercial Lanazol Navy CE en aguas residuales de la industria
5. Textil, Ingeniería, vol. 13, núm. 3, septiembre-diciembre, (2017), pp. 39-43, Universidad Autónoma de Yucatán Mérida, país México.
6. Pinzón-Bedoya, Martha Lucía; Cardona Tamayo, Angélica María, "Caracterización de la cáscara de naranja para su uso como material bioadsorbente.", Bistua: Revista de la Facultad de Ciencias Básicas, vol. 6,

- núm. 1, (2016), pp. 1-23, Universidad de Pamplona Pamplona, país Colombia.
7. Carpio Muñoz Juan Carlos, Huanambal Tapia Nelson Juvenal, Biosorción de plomo (II) por cáscara de naranja “citrus cinensis” pretratada, Tesis, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, (2017), Facultad de química e ingeniería química, lima, país Peru.
 8. Campos Medina Eduardo, Gómez Hinojosa Ana Marcela, Velázquez Rodríguez Alma, Estudio de la remoción del colorante azul de metileno empleando la biomasa de la Morinda Citrocifolia L., Revista de Ingeniería, 2017, España.
 9. Cobos-García R.J, Remoción de azul de metileno mediante levadura de panadería. Tesis de maestría en ciencias con orientación en procesos sustentables, revista química, 2017, Colombia.
 10. Metcalf & addy., Ingeniería de aguas residuales: Tratamiento, vertido y reutilización. métodos de depuración de agua edición V, 2014, Cuba.
 11. Rodriguez, S., Bermúdez, R., Serrat, M., Korouma, A, Tratamiento De Efluentes Industriales Coloreados. Revista Iberoamericana De Micología. 2015, España.
 12. Ren, S., Guo, J., Zeng, G., Sun, G. Decolorization of triphenylmethane, azo, and anthraquinone dyes by a newly isolated *Aeromonas hydrophila* strain. Appl. Microbiol. Biotechnol. 2016 Inglaterra

Anexos

Anexo A. Datos de curva de calibración

Tabla 34. Curvas de calibración del colorante Azul de Metileno.

ppm	Absorbancia
1	0.012
3	0.037
5	0.065
10	0.132
15	0.197
20	0.272
30	0.467
40	0.518
50	0.639
60	0.788
70	0.927
80	0.985

Fuente:(Creación propia).

Tabla 35. Resultados de absorbancia de los residuos naranja con el colorante Remoción del colorante Azul de Metileno en pre-pruebas.

Tiempo	Absorbancias Residuos de cáscaras de naranja	Biocarbón a partir de residuos de cáscaras de naranja
1	0.049	0.042
2	0.165	0.129
4	0.212	0.131
10	0.347	0.246
12	0.355	0.368
24	0.388	0.399

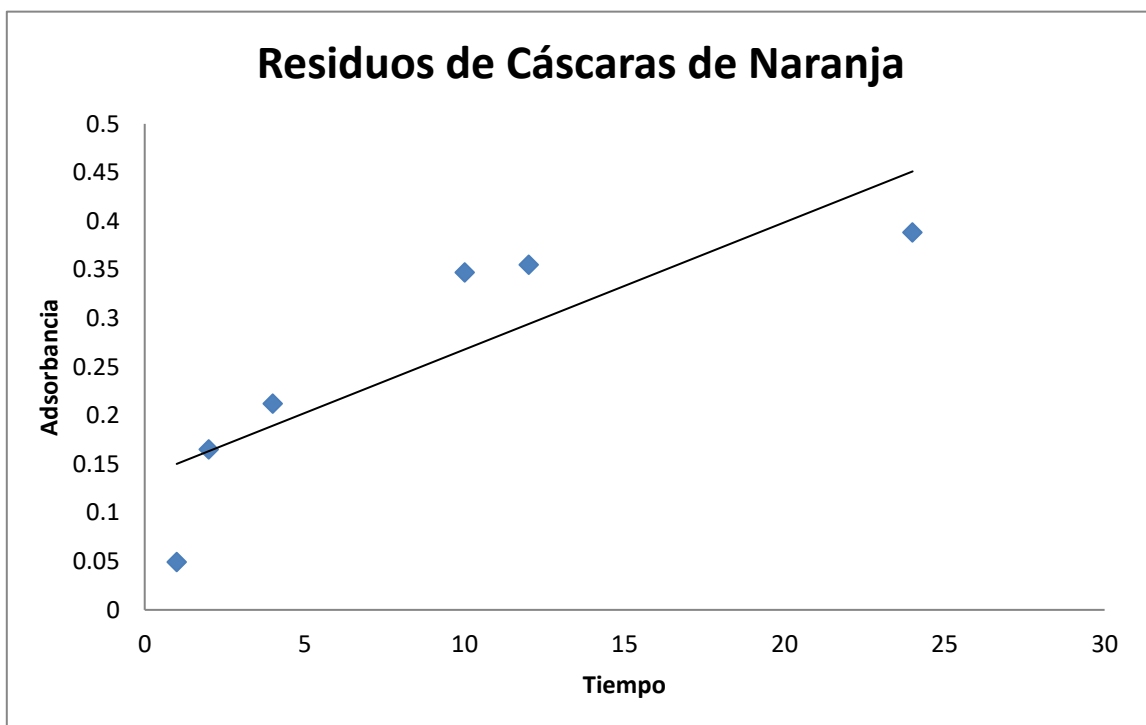


Figura 8 Pre-pruebas Remoción del colorante Azul de Metileno a partir de Residuos de Cáscaras de Naranja. Fuente: (Creación propia)

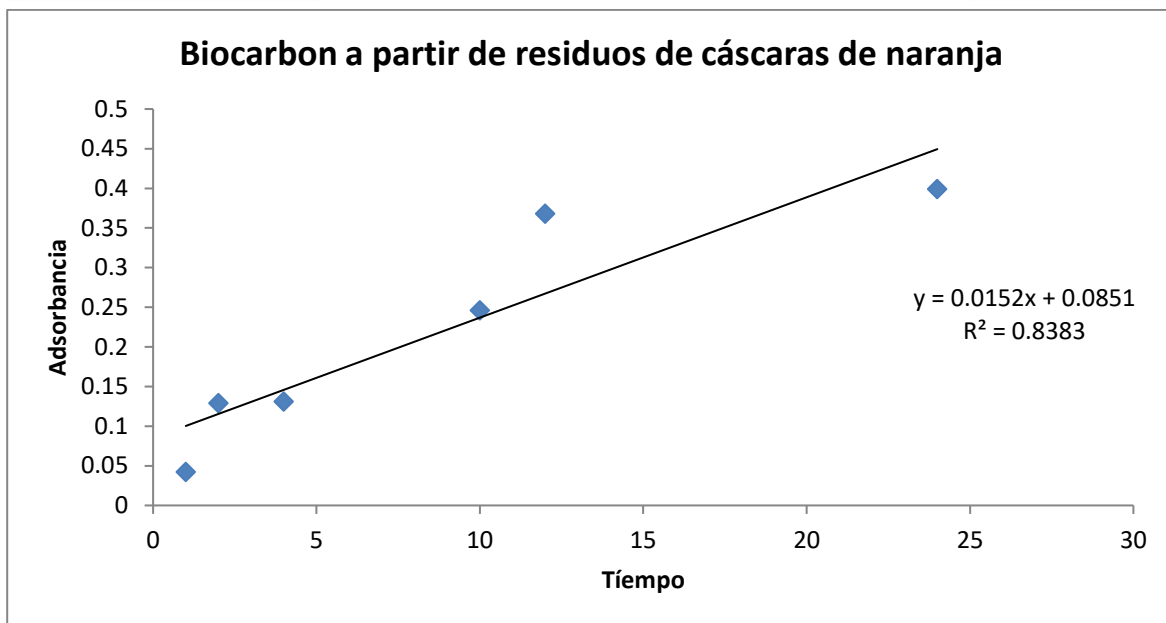


Figura 9 Pre-pruebas Remoción del colorante Azul de Metileno a partir de Biocarbón de Residuos de Cáscaras de Naranja. Fuente:(Creación propia)

ANEXO B Modelos de absorción para biocarbón de cáscaras de naranja.

Tabla 36. Modelos de remoción de QT.

Tiempo (horas)	Concentración total
1	0.148785
2	0.148789
4	0.13551

6	0.1481505
8	0.147666
10	0.146061
24	0.142746
28	0.143595
30	0.140625
32	0.141765

Fuente:(Creación propia).

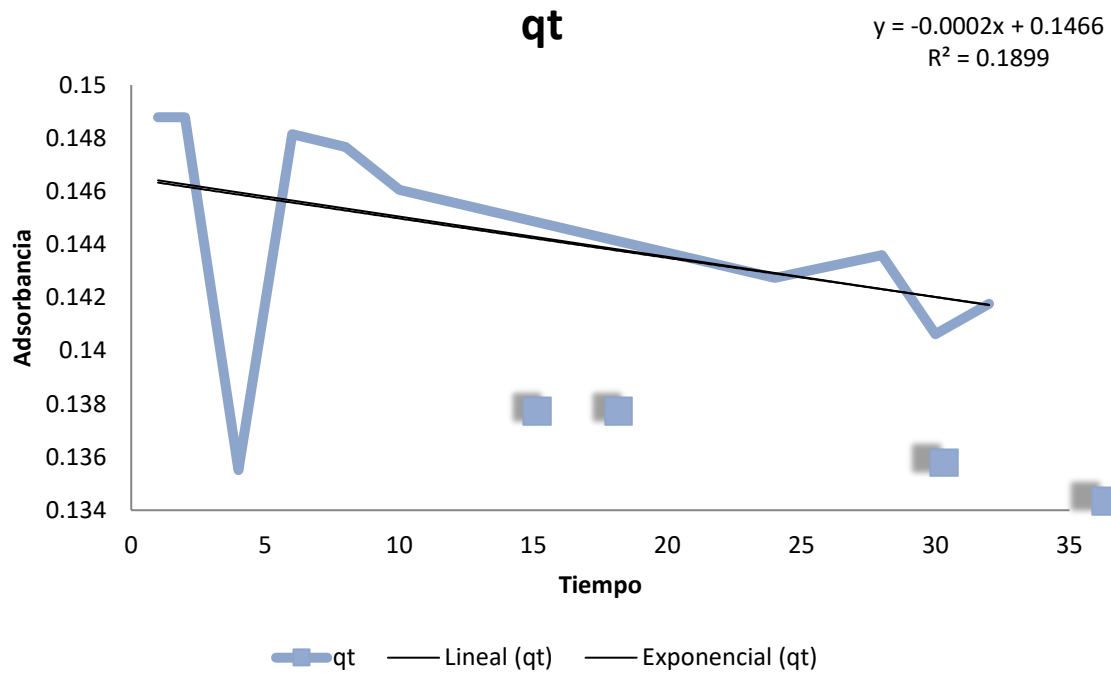


Figura 10 Modelo QT Fuente:(Creación propia)

Tabla 37. Modelos de remoción de % Remoción.

Tiempo (horas)	%Remoción
1	99.19
2	99.25
4	90.34

6	98.767
8	98.444
10	97.374
24	95.164
28	95.73
30	93.75
32	94.51

Fuente:(Creación propia

%Remoción

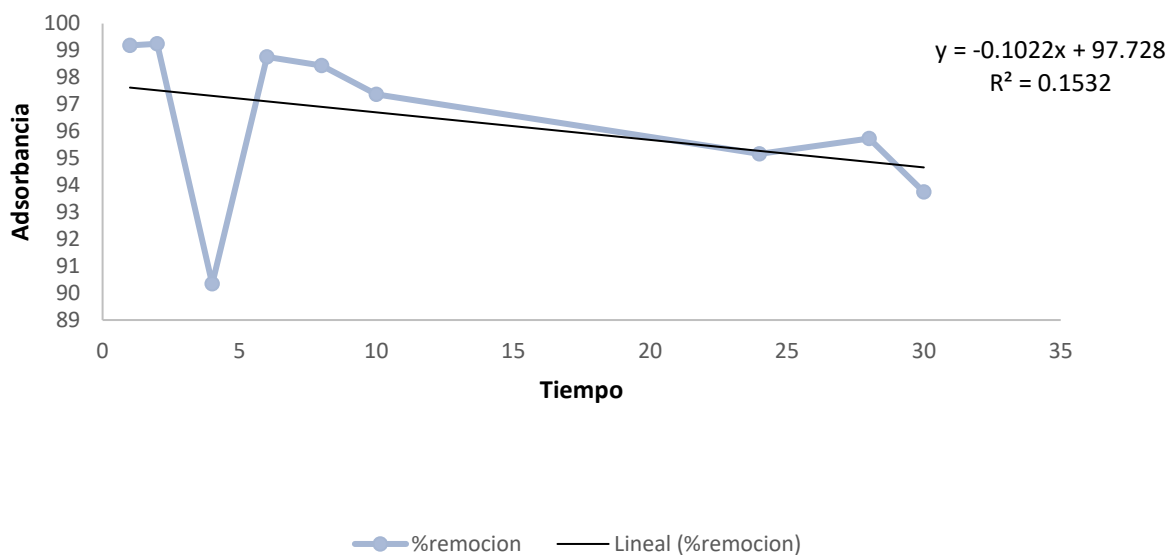


Figura 11 Modelo % Remoción. Fuente:(Creación propia).

Tabla 38. Modelos de remoción Lagragren

Tiempo (Horas)	$\ln(q_e - q_t)$ (Lagragren)
1	-12.429
2	-12.429
4	-4.322
6	-7.356
8	-6.792
10	-5.904

24	-5.109
28	-5.260
30	-4.808
32	-4.958

Fuente:(Creación propia).

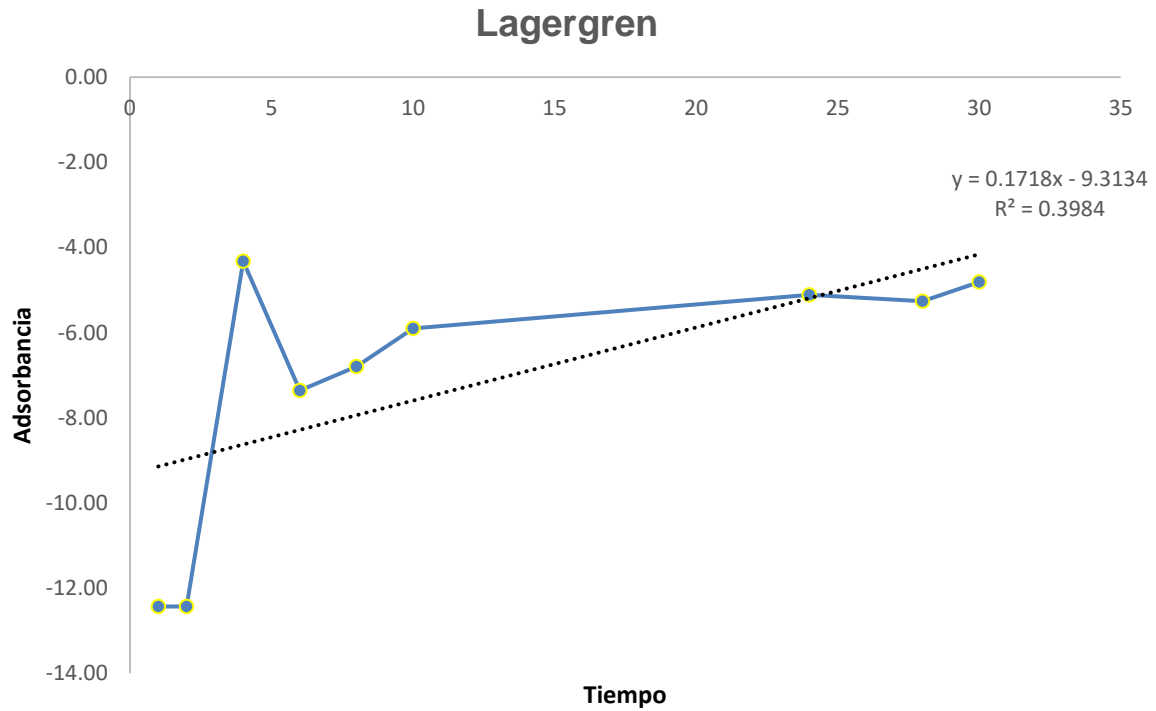


Figura 12 Modelo Lagragren Fuente:(Creación propia).

Tabla 39. Modelos de remoción Elovich

Tiempo (horas)	Ln(t)(Elovich)
1	0.000
2	0.693
4	1.386
6	1.792
8	2.079
10	2.303

24	3.178
28	3.332
30	3.401
32	3.466

Fuente:(Creación propia).

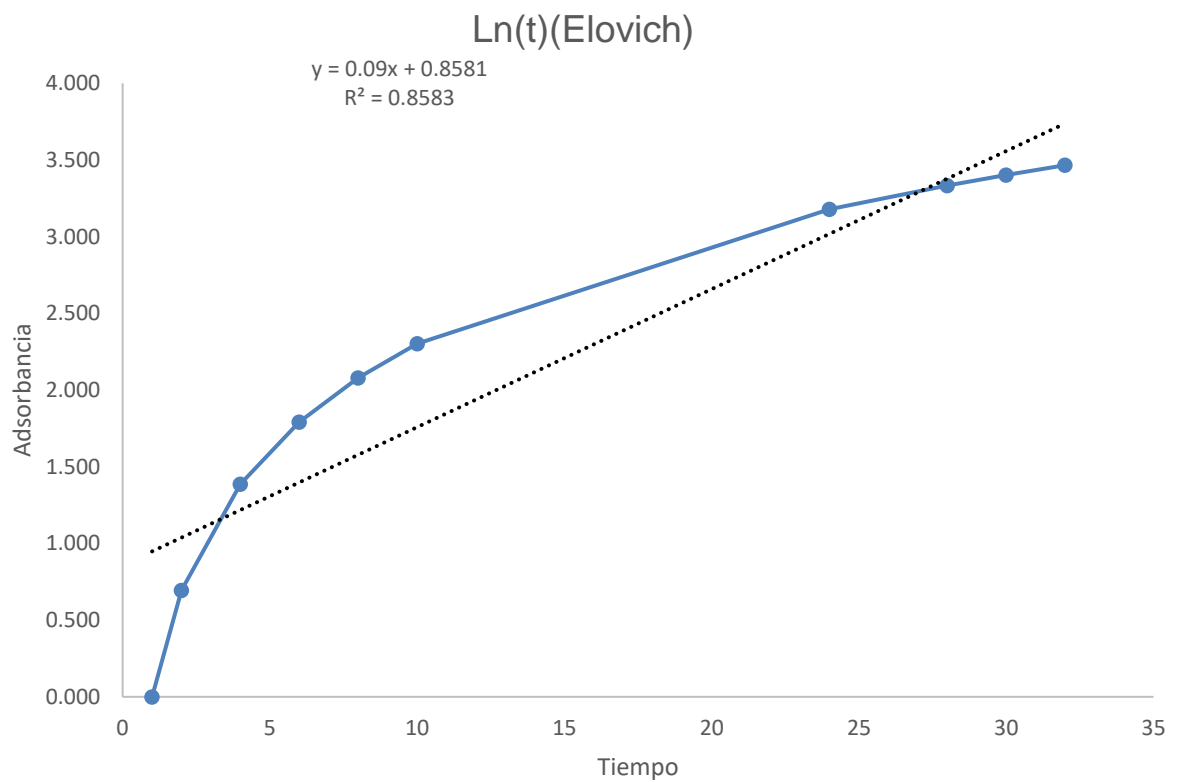





Figura 13 Modelo Elovich Fuente:(Creación propia).

Tabla 40. Evidencia de Cinéticas de reacción biocarbón de residuos de cáscaras de naranja.

Fase	Resultado del biocarbón de residuos de cáscaras de naranja
Contacto con el colorante azul de metileno	
Agitación	
Centrifugado	

Fuente:(Creación propia).

Anexo C Modelos de absorción para Cáscaras de Naranja

A continuación, se muestran las cinéticas de remoción para las cáscaras de naranja.

Tabla.41 Modelos de remoción Porcentaje de Remoción.

Tiempo (horas)	Porcentaje de Remoción
1	99.535
2	99.500
4	99.413
6	99.336
8	99.113
10	98.997
24	98.548

28	98.450
30	98.224
32	97.744

Fuente:(Creación propia).

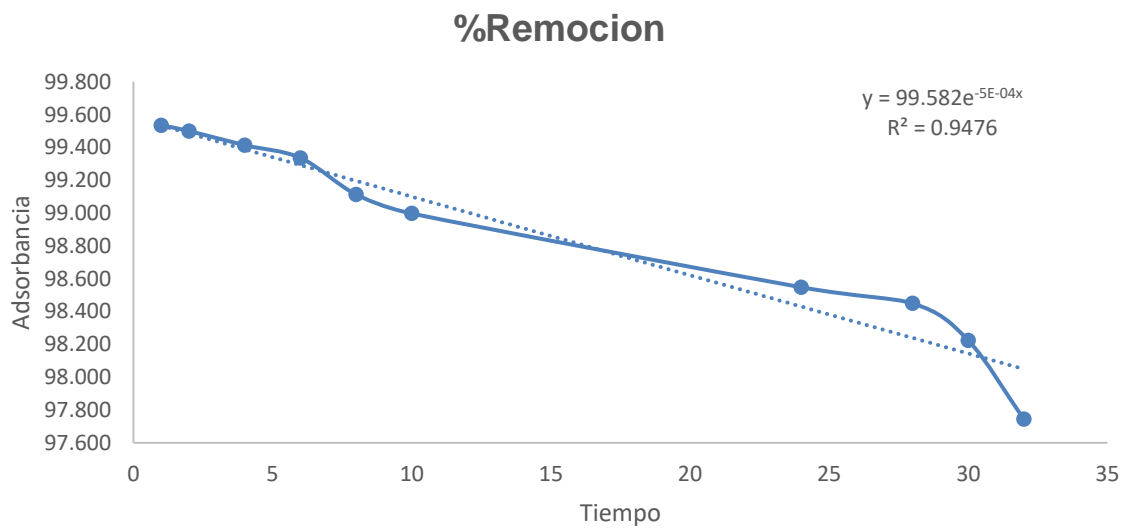


Figura 14 Modelo porcentaje de remoción. Fuente:(Creación propia).

Tabla.42 Modelos de remoción Elovich.

Tiempo (horas)	Ln(t)(Elovich)
1	0.0000
2	0.6931
4	1.3863
6	1.7918
8	2.0794
10	2.3026
24	3.1781
28	3.3322

30	3.4012
32	3.4657

Fuente:(Creación propia).

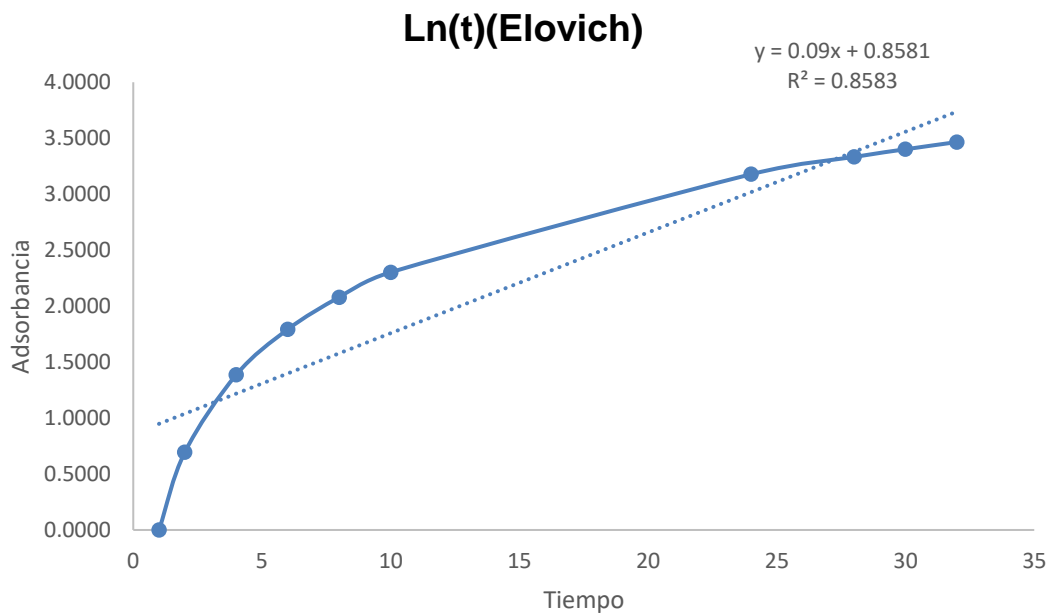


Figura 15 Modelo Elovich. Fuente:(Creación propia).

Tabla 43. Modelos de remoción Lagragren.

Tiempo (min)	$\ln(q_e - q_t)$(Lagragren)
1	0.000
2	0.000
4	-8.032
6	-7.394
8	-6.536
10	-6.274
24	-5.635
28	-5.537

30	-5.342
32	-5.023

Fuente:(Creación propia).

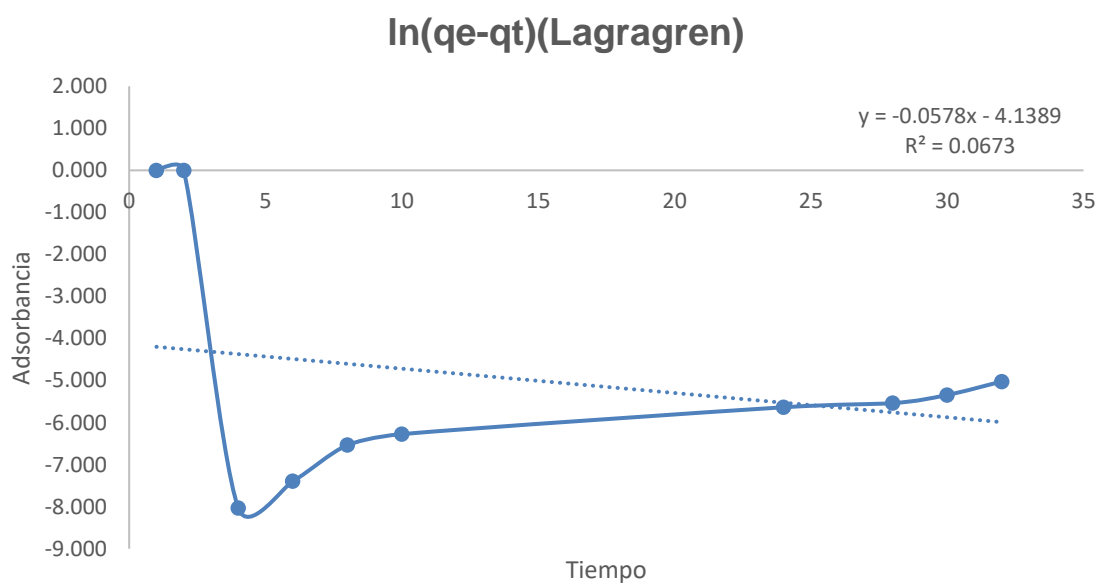


Figura 16 Modelo Lagragren. Fuente:(Creación propia).

Tabla 44. Modelos de remoción QT.

Tiempo (horas)	QT
1	0.373
2	0.373
4	0.373
6	0.373
8	0.372
10	0.371
24	0.370
28	0.369

30	0.368
32	0.367

Fuente:(Creación propia).

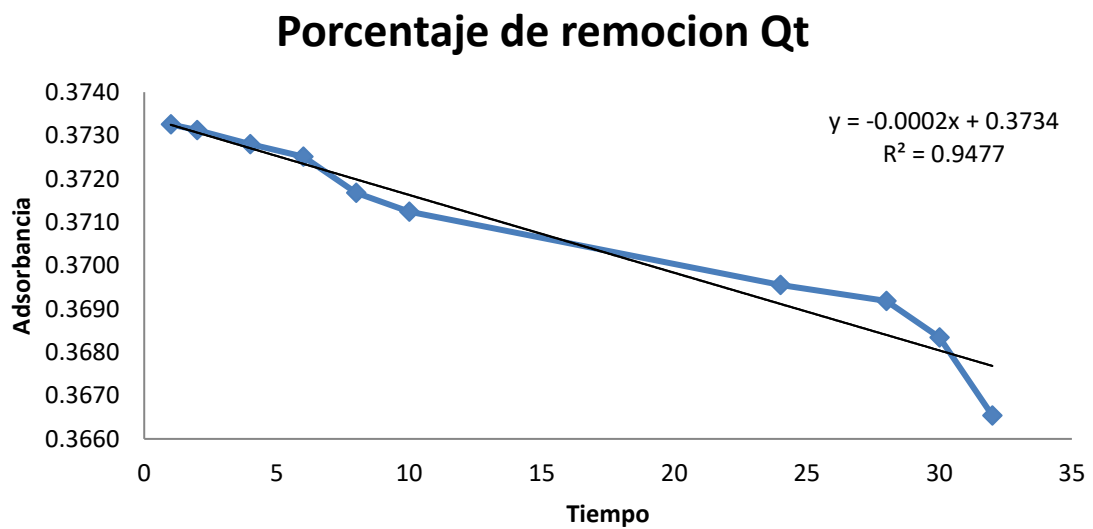

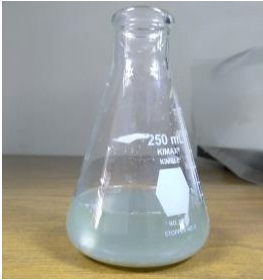



Figura 17 Modelo QT. Fuente:(Creación propia).

Tabla 45. Evidencia Cinética de reacción de residuos de cáscaras de naranja.

Fase	Resultados de los residuos de cáscaras de naranja
Contacto con el colorante azul de metileno	
Agitación	
Centrifugado	

Fuente:(Creación propia).